Die

’20. Internationale Baustofftagung’

wird vom F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde der
Bauhaus-Universität Weimar veranstaltet.

Danksagung

Der Veranstalter bedankt sich für die vielfältige und freundliche Unterstützung (Stand 15.07.2018) bei:

- Deutsche Forschungsgemeinschaft
- Knauf Gips KG
- Bundesverband der Gipsindustrie e.V.
- Deutsche Bauchemie e.V.
- HeidelbergCement AG
- SCHWENK Zement KG
- Bruker-AXS GmbH
- LOESCHE GmbH
- CEMEX Deutschland AG
- Sika Services AG
- Dyckerhoff GmbH
- Implemenia Construction GmbH, TC-MET
- Bauhaus Weiterbildungsakademie Weimar e.V.

sowie bei den Fachzeitschriften:

- ZKG INTERNATIONAL, Gütersloh
- CEMENT INTERNATIONAL, Erkrath
- BFT International, Gütersloh
- СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, Moskau
- ЦЕМЕНТ и его применение, St. Peterburg

F.A. Finger – Institut für Baustoffkunde

Bauhaus-Universität Weimar

ibausil

20. Internationale Baustofftagung

12. - 14. September 2018

Weimar

Bundesrepublik Deutschland

TAGUNGSBAND 1

F.A. Finger – Institut für Baustoffkunde

Bauhaus-Universität Weimar

ibausil

20. Internationale Baustofftagung

12. - 14. September 2018

Weimar

Bundesrepublik Deutschland

TAGUNGSBAND 2

Vorbemerkung

Leider wurde der vorgegebene Termin zur Einsendung der Vortragsmanuskripte in einigen Fällen nicht eingehalten. Um diese dennoch in den Tagungsbericht aufzunehmen waren wir deshalb angehalten, die Vorträge nicht nur in ihrer Vortragsfolge sondern auch entsprechend ihrem zeitlichen Eingang zu bearbeiten.

Das Inhaltsverzeichnis ist aus diesem Grunde thematisch gegliedert und erleichtert Ihnen somit das Auffinden sachlich relevanter Vortrags-manuskripte.

Wir hoffen auf Ihr Verständnis für diese Entscheidung des Tagungs-komitees.

* * *

Im Tagungsbericht sind alle termingerecht eingegangenen Beiträge abgedruckt. Die im Inhaltsverzeichnis angeführte Abkürzung

"n.e." = nicht eingereicht

bedeutet, dass der angemeldete Vortrag zurückgezogen wurde oder nicht termingerecht (30. Mai 2018) im Tagungsbüro vorlag.

Für den Inhalt der abgedruckten Beiträge sind ausschließlich die Autoren verantwortlich.

* * *

Das Inhaltsverzeichnis entnehmen Sie bitte ausschließlich dem Tagungsband 1.

Herausgeber:

F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Prof. Dr.-Ing. H.-M. Ludwig

Redaktion:

Dr.-Ing. H.-B. Fischer,
A. Volke, Bauhaus Weiterbildungsakademie Weimar e.V.

Bezugsmöglichkeiten:

Der Tagungsbericht in zwei Bänden ist zum Preis von insgesamt

200,- €

(inklusive Versandkostenanteil und Verrechnungsspesenpauschale für ausländische Interessenten) über folgende Anschrift zu erwerben:

Dr. H.-B. Fischer **oder**
Bauhaus-Universität Weimar
FIB **ibausil-office@uni-weimar.de**

D - 99421 Weimar

20. Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht
Band 1 - 1500 Seiten
Band 2 - 1512 Seiten

Auflage: 700 Exemplare
Redaktionsschluss: 20. Juli 2018

F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde,
Bauhaus-Universität Weimar, D – 99421 Weimar

ISBN 978-3-00-059950-7

Weger, D., Gehlen Ch., Lowke D.

Additive Fertigung von Betonbauteilen durch selektive Zementleim-Intrusion

1. Einleitung

Beginnend in den 1980er Jahren revolutionieren die additiven Fertigungsverfahren (AF) zunehmend die Produktion komplex geformter Elemente, z.B. [3–6]. Während die AF („3D-Drucken“) heute in vielen Bereichen der Produktion zum Stand der Technik gezählt wird, ist sie im Bereich des Bauwesens jedoch noch nicht dem Stand der Forschung entwachsen. Ziel eines an der TU München bearbeiteten Forschungsvorhabens im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms „Leicht Bauen mit Beton“ war es, einen neuen Weg für den Einsatz von AF beim Bauen mit Beton zu zeigen. Hierbei wurden für zwei selektiv bindende Verfahrensvarianten prozess- und materialtechnische Grundlagen für die Herstellung frei geformter Betonbauteilen geschaffen. Eines der beiden entwickelten Verfahren ist die Selektive Zementleim-Intrusion (selective paste intrusion – SPI). Dabei werden dünne Schichten (h = 3 mm) aus Gesteinskörnung ($d_{50} \leq 2{,}6$ mm) durch lokales Einbringen eines fließfähigen Zementleims selektiv gebunden, so dass Schicht für Schicht der zuvor am Computer modellierte Festkörper entsteht. Das ungebundene, wiederverwendbare Partikelbett dient als Stützmaterial für die darüber liegenden Schichten. Dies ermöglicht die Produktion von hochkomplexen Strukturen ohne zusätzliche Stützkonstruktionen oder Schalungen.

Mit SPI konnten bereits schon hohe Festigkeiten im Bereich von Normalbeton (C 20/25) und höher erreicht werden, wobei die mechanische Widerstandsfähigkeit maßgeblich vom Verbund der einzelnen Schichten und dem Füllgrad der Hohlräume zwischen der Gesteinskörung abhängt. Dabei spielen die rheologischen Eigenschaften der eingesetzten Zementleime und die Beschaffenheit der Gesteinskörnung eine große Rolle. Diese Parameter beeinflussen jedoch auch die Formtreue der Objekte. Dabei spielen die Fließgrenze, Viskosität und die Thixotropie eine entscheidende Rolle [7–9].

Des Weiteren ist bei einer Anwendung in der Praxis das Wissen über ein potentielles anisotropes Verhalten der Festigkeit in Abhängigkeit der Last-zu-Schicht-Orientierung von großer Bedeutung. Daher werden in diesem Beitrag neue Ergebnisse von Untersuchungen der Festigkeit in Abhängigkeit des Hohlraumgehaltes bzw. der Rohdichte gezeigt.

Für den Praxiseinsatz ist zudem die Dauerhaftigkeit des Materials maßgeblich. Daher werden in diesem Beitrag abhängig von der Angriff-zu-Schicht-Orientierung erste Ergebnisse der Frost-Tau bzw. der Frost-Tausalz Beständigkeit von SPI Bauteilen präsentiert. Darüber hinaus wird der Karbonatisierungswiderstand, gemessen bei natürlichen Bedingungen und bei erhöhtem CO_2-Gehalt von 2%, aufgezeigt. Dabei werden alle Werte mit Ergebnissen geschalter Probekörper verglichen.

2. Verfahrensbeschreibung

2.1. Additive Fertigung im Allgemeinen

Alle additiven Fertigungsverfahren (AF) funktionieren nach demselben Prinzip. Das digitale 3D Modell des herzustellenden Objektes muss zunächst mittels eines Programmes, des sog. Slicers, in 2D-Flächen zerlegt werden, deren Abstand der Schichtdicke des gewählten Verfahrens entspricht. Diese Flächeninformationen werden an den „3D-Drucker“ gesendet und das Element wieder schichtweise zusammengesetzt, siehe Abb. 1.

Abb. 1: Schritte der digitalen Fertigung: (a) digitales Modell des Objekts , (b) Aufteilung des 3D Objekts entsprechend der designierten Schichtdicke in Scheiben („slicing” – Schritt 1), (c) Übertragung in 2D Flächeninformationen („slicing“ – Schritt 2), Weiterleitung der 2D Schichtinformationen zur Maschine, (1) Herstellung der ersten Schicht, (2) Herstellung der zweiten Schicht, (3) Herstellung der letzten Schicht, (4) fertiggestelltes Objekt nach einer potentiellen Nachbehandlung (Grafik: D. Weger) [8]

Der Vorteil an den AF ist, dass für die Produktion keine speziellen Werkzeuge benötigt werden und daher ohne Anpassung des Gerätes beliebige Formen erzeugt werden können. Somit werden die Produktionskosten unabhängig von der Komplexität und Stückzahl der Bauteile. Dies bringt vor allem bei der in der Bauindustrie üblichen Unikatfertigung große Vorteile.

2.2. Additive Fertigung im Bauwesen

Für das Bauwesen kommen im Wesentlichen zwei Verfahren zum Einsatz. Auf der einen Seite das in Forschung und Entwicklung mittlerweile weit verbreitete Extrusionsverfahren. Hierbei wird Frischbeton durch eine Düse ausgebracht und die dabei entstehende Betonraupe schichtweise abgelegt, siehe Abb. 2.

Abb. 2: Produktionsprinzip extrudierender Verfahren (Grafik: D. Weger)

Die selektiv bindenden Verfahren auf der anderen Seite teilen den Beton in ihre Bestandeile auf. Innerhalb eines Produktionsschritts wird zunächst nur eine nicht selbstständig erhärtende Schicht in der Endstärke aufgetragen und in einem zweiten Schritt nur an den Stellen mit einem Bindermaterial beaufschlagt, an denen das Material später erhärten soll. Dies bringt den Vorteil, dass das ungebundene Material gleichzeitig als Stützstruktur für die darüber liegenden, überhängenden, verfestigten Bereiche dient, siehe Abb. 3.

Abb. 3: Funktionsprinzip der selektiv bindenden Verfahren: (1) Aufbringen der ersten Partikelschicht, (2) lokales Einbringen des Binders in die erste Partikelschicht, (3) Aufbringen der sechsten Partikelschicht, (4) lokales Einbringen des Binders in die sechste Partikelschicht, (5) fertig gestelltes, noch eingegrabenes Objekt, (6) Objekt nach der Entfernung der umgebenden ungebundenen Partikel (Grafik: D. Weger)

Im Fall von Beton kann die Aufteilung der Hauptbestandteile auf zwei Arten erfolgen. Bei der selektiven Zementaktivierung (selective cement activation - SCA) wird der Zement mit der Gesteinskörnung (Größtkorn bis zu 0,5 mm) gemischt und als Trockenschicht ausgebracht. Die Verfestigung erfolgt durch die lokale Beaufschlagung mit Wasser [10, 11]. Dies ermöglicht bei Schichtdicken von 0,5 - 2,0 mm sehr feine Oberflächenauflösungen.

Abb. 4: a) Produktionsprozess SPI [12] und b) mit SPI hergestelltes Rohr mit innerer Doppelverstrebung (Foto rechts: D. Weger)

Bei der in diesem Beitrag untersuchten selektiven Zementleim Intrusion (selective paste intrusion - SPI) wird allein der Sand als Trockenmaterial ausgebracht und die Verfestigung durch lokale Intrusion mit Zementleim erreicht, siehe Abb. 4. Bei dieser Variante können durch die gröberen Sandpartikel im Größenbereich $d_{50} \leq 2{,}6$ mm, und damit einhergehenden höheren Schichtdicken, größere Baugeschwindigkeiten erzielt werden [8, 9].

3. Stand der Technik und Forschung

Das additive Fertigen von Objekten wurde 1984 durch die Patentierung des Stereolithographie Verfahrens begründet [3]. Zwei Jahre später nahm das selektive Binden von Partikeln mit der Erfindung des selektiven Sinterns von schichtweise aufgebrachten Pulvern durch einen Laser (Selective laser sintering - SLS) seinen Anfang [6]. Ein erster Ansatz zum selektiven Binden von Partikeln mit einem Bindermaterial wurde 1989 mit der Patentierung des „Three-dimensional printings“ (3DP) veröffentlicht [4, 5]. Im Laufe der Jahre kam eine Vielzahl an additiven Fertigungsverfahren hinzu. Die Verfahren sind speziell auf die jeweilige Anwendung zugeschnitten, was die Verarbeitung vieler Materialen ermöglicht, wie u.a. Metall, Kunststoff, Glas und Keramik. Mittlerweile können auch zementbasierte Stoffe verarbeitet werden, die potentiell für die Verwendung als Baustoff geeignet sind. Das Verfahren, das vor allem in Privathaushalten am meisten Verbreitung gefunden hat, ist das sogenannte FLM (Fused Layer Modeling) oder Extrusionsverfahren. Hierbei werden Kunststoffe in einer Düse aufgeschmolzen und aus dieser herausgedrückt, um durch das Ablegen der Kunststoffbahnen das designierte Objekt herzustellen [13].

a) b)

Abb. 5: a) Wandelement hergestellt mit Contour Crafting [1] und b) Simulation der Produktion großer Gebäude [2]

Vorreiter für die in größeren Maßstäben fertigende Bauindustrie war Behrokh Khoshnevis, der 2004 die Idee veröffentlichte, mittels Extrusion Wandelemente aufzubauen [14]. Dieses Verfahren hat sich seitdem als Contour Crafting etabliert [15], siehe Abb. 5.

Zuvor hatte ab 1995 im kleinen Maßstab Joseph Pegna mit einer Variante des 3DP experimentiert und erstmals selektiv ausgebrachten Zement als Bindemittel auf Sandschichten eingesetzt [16–19], um nach Aktivierung durch Wasser kleine Bauteile herzustellen, siehe Abb. 6.

Abb. 6: Produktionsprinzip von Pegna [16]

Enrico Dini etablierte 2008 das sogenannte D-Shape Verfahren, mit dem die Produktion von großen Bauteilen, wie der Druck einer Fußgängerbrücke in Madrid, mittels selektiven Bindens ermöglicht wurde [20, 21], siehe Abb. 7.

Abb. 7: a) D-Shape: Druckportal [22] und b) Fußgängerbrücke in Madrid [23]

Auf dem Feld der extrudierenden und selektiv bindenden Verfahren wurden im Bausektor seitdem große Fortschritte erzielt. Jedoch lagen bisher vor allem die extrudierenden Verfahren im Fokus der Forschung und Entwicklung, da verfahrensbedingt mit Schichtdicken im Zentimeterbereich sehr schnell große Elemente gefertigt werden können. Der bei der Extrusion bestehende Nachteil ist die relativ niedrige Oberflächenauflösung und die fehlende Möglichkeit, Überhänge ohne zusätzliche Stützkonstruktionen herstellen zu können. Mit selektiv bindenden Verfahren können mit Schichtdicken im Millimeterbereich tendenziell wesentlich höhere Oberflächenauflösung und, gestützt durch das umliegende, ungebundene Material, fast beliebig komplexe Überhänge erzeugt werden. Die bislang vergleichsweise niedrigen Schichtdicken können sich jedoch nachteilig auf die Baugeschwindigkeit auswirken.

Die Beschreibung aller aktuellen Projekte auf dem Gebiet der additiven Fertigung würde den Rahmen dieses Beitrags sprengen. Eine ausführliche Übersicht über den Stand der Forschung und Entwicklung der selektiv bindenden Verfahren ist in [11] zu finden.

4. Einflussparameter bei der Additiven Fertigung mit SPI

4.1. Einflüsse auf die Formtreue

Die Formtreue der durch SPI hergestellten Objekte ist maßgeblich von den rheologischen Eigenschaften des Zementleimes und der Gesteinskörnung abhängig. Ist die Durchlässigkeit der Gesteinskörnung zu groß bzw. der Zementleim zu fließfähig

(zu geringe Fließgrenze bzw. zu geringe Viskosität) breitet sich der Leim in x-, y-, und z-Richtung über die designierten Abmessungen der Probekörper aus, siehe Abb. 8. Dem kann mit einer gezielten Anpassung der Fließgrenze [8] sowie der Viskosität und der Thixotropie [9] entgegengewirkt werden.

Abb. 8: (1) Einfluss der Rheologie auf die Formtreue: designierte Abmessungen des Objekts (mittelgraue Bereiche) und (2) unkontrolliertes Ausbreiten des Leims im Trockenbett (dunkelgraue Bereiche) (Grafik: D. Weger)

Andererseits darf demgegenüber der Zementleim keine zu hohe Fließgrenze, Viskosität und Thixotropie aufweisen, um einen guten Schichtenverbund (siehe Abschnitt 4.2) zu ermöglichen und einen Verzug des Zementleims in der Auftragsrichtung der trockenen Gesteinskörnung zu verhindern. Dieser entsteht, wenn der Zementleim nicht vollständig in das Bett aus Gesteinskörnung eindringen kann. Dann wird der aufstehende Zementleim in Richtung der Aufbringung des Trockenmaterials mitgezogen und in die Gesteinskörnung gedrückt [8], siehe Abb. 9. Dem kann entgegengewirkt werden, indem der Zementleim so eingestellt wird, dass er komplett in die darunter liegende Gesteinskörnungsschicht eindringen kann.

Abb. 9: Einfluss der Rheologie auf die Formtreue - Verzug der Schichten durch nicht eingedrungenen Leim (dunkelgraue Bereiche) (Grafik: D. Weger)

4.2. Einflüsse auf den Schichtenverbund

Der Schichtenverbund ist maßgelblich von der Eindringtiefe des Zementleims abhängig. Bei einem vollständigen Schichtenverbund sind alle Hohlräume zwischen den einzelnen Gesteinskörnern gefüllt. Wenn der Zementleim nicht vollständig in das Partikelbett eindringen kann, bilden sich Fehlstellen, siehe Abb. 10 und Abb. 11, die die Festigkeit negativ beeinflussen.

Abb. 10: Produktionsprozess mit (1a–4a) vollständigem Schichtenverbund / Ausfüllung der Hohlräume und mit (1b–4b) unvollständigem Schichtenverbund / Ausfüllung der Hohlräume (Grafik: D. Weger)

Abb. 11: Querschnitt eines mit SPI gefertigten Objekts a) mit vollständigem Schichtenverbund / Ausfüllung der Hohlräume und b) unvollständigem Schichtenverbund / Ausfüllung der Hohlräume (Fotos: D. Weger)

Eine ausreichende Eindringtiefe lässt sich wiederum durch eine möglichst niedrige Fließgrenze und Viskosität erreichen. Des Weiteren spielt die Feuchtigkeit der Gesteinskörnung eine große Rolle [7, 8, 11].

5. Untersuchungen und Materialien

5.1. Zielstellung

Mit der SPI konnten bisher bereits für den konstruktiven Betonbau relevante Festigkeiten im Bereich von Normalbeton C20/25 erreicht werden [7–9]. Um das Verfahren später zielsicher einsetzen zu können, ist es allerdings notwendig, den Einfluss der Last-zu-Schicht-Orientierung (siehe 5.2) auf die Dauerhaftigkeit und Festigkeit des Materials sicher einschätzen zu können. Außerdem wurde untersucht, wie sich der Füllgrad der Hohlräume und damit indirekt der Schichtenverbund auf die Festigkeit auswirken.

5.2. Serien und Ausrichtung der Probekörper

Abb. 12 zeigt die Bezeichnung der Probeserien und die damit einhergehende Belastungsrichtung (Pfeile) der Probekörper für die Druckfestigkeitsprüfung sowie die Richtung des Frost- und Frost-Tausalz-Angriffs. Im Falle der Messung des Karbonatisierungswiderstandes bezeichnen die Pfeile die Richtung der Messung. Somit ergeben sich drei Prüfserien je Versuchsreihe. Die Proben „90°“ und „0°“ bezeichnen jeweils 3D-gedruckte Probekörper, die senkrecht zur Schichtung und parallel zur Schichtung belastet wurden. Die Serie „geschalt“ bezeichnet immer konventionell gemischte, geschalte Probekörper derselben Materialzusammensetzung.

90° 0° geschalt

Abb. 12: Bezeichnung der Probekörperserien mit jeweiliger Belastungsrichtung

5.3. Ausgangsstoffe

Als Trockenschicht wurde für die nachfolgenden Versuche ein trockener Quarzsand mit einer mittleren Korngröße von d_{50} = 1,6 mm verwendet. Der Zementleim bestand aus einem CEM I 42,5 R, Wasser und Fließmittel.

5.4. Betontechnologische Variation

Die Zementleime wurden mit einem konstanten w/z-Wert von 0,3 und einem Ausbreitfließmaß nach Hägermann von 300 mm und 400 mm über die Anpassung des Fließmittelgehaltes hergestellt. Auf den Einfluss der Fließfähigkeiten auf den Füllgrad wird im späteren Verlauf des Beitrags vereinfachend verzichtet, da diese für die Interpretation der Ergebnisse in diesem Fall nicht notwendig sind.

5.5. Bestimmung der Druckfestigkeit

Zur Bestimmung der Druckfestigkeit wurden Quader mit einer l × b × h von 100 × 100 × 120 mm^3 sowie l × b × h von 100 × 120 × 100 mm^3 gedruckt, anschließend zu Würfel mit 100 mm Kantenlänge nass zurechtgesägt und die gesägten Flächen geschliffen. Dieses Vorgehen ermöglichte ein planparalleles Belasten der Würfel in der Druckprüfung senkrecht und parallel zum Schichtenaufbau. Die Probekörper verblieben 1 d im Partikelbett und wurden anschließend bis zum Prüftag bei 20°C / 65 % rel. F. gelagert.

Zur Herstellung der Referenzprobekörper wurde der Zementleim vorab gemischt und anschließend mit der Gesteinskörnung in einem Zwangsmischer vermengt.

Anschließend wurde das Gemisch in Würfelformen mit 100 mm Kantenlänge gefüllt und leicht verdichtet. Die Probekörper verblieben 1 d abgedeckt in der Schalung. Die Lagerung erfolgte analog zu den gedruckten Probekörpern.

Die Bestimmung der Druckfestigkeit erfolgte gemäß DIN 12390-3:2009 [24].

Die Rohdichte der Probekörper ist ein Maß für den Füllgrad der Hohlräume der gedruckten Probekörper und somit für die Qualität der Durchdringung der einzelnen Schichten mit Zementleim. Modellhaft kann die Herstellung der gedruckten Probekörper mit dem Auffüllen der Hohlräume einer Schüttung von Gesteinskörnung mit Zementleim verglichen werden. Somit kann rechnerisch der maximale Leimanteil $\Phi_{L,max}$ höchstens gleich dem Hohlraumgehalt der Schüttung sein.

$$\Phi_G = \frac{\rho_{G,S}}{\rho_G} \quad (1)$$

$$\Phi_{L,max} = 1 - \Phi_G \quad (2)$$

Φ_G = Anteil an Gesteinskörnung [-]
$\Phi_{L,max}$ = maximaler Leimanteil des Probekörpers [-]
$\rho_{G,S}$ = Schüttdichte der Gesteinskörnung [kg/m^3]
ρ_G = Rohdichte der Gesteinskörnung [kg/m^3]

Somit ergibt sich für die Berechnung der Rohdichte des Probekörpers ρ_{PK} folgender Zusammenhang:

$$\rho_P = \rho_G * \Phi_G + \rho_L * (\Phi_{L,max} - \Phi_{LP}) \quad (3)$$

ρ_P = Rohdichte des Probekörpers
ρ_{Leim} = Rohdichte des Leims
Φ_{LP} = Anteil an Luftporen

Da im Falle der Untersuchungen die Rohdichte der Probekörper bekannt, jedoch der Anteil der Luftporen unbekannt ist, kann der Füllgrad der Hohlräume bzw. der Anteil des Leims in den Hohlräumen Φ_L folgendermaßen berechnet werden:

$$\Phi_L = 1 - \Phi_{LP} \quad (4)$$

$$\Phi_L = 1 - (-\frac{\rho_P}{\rho_L} + \frac{\rho_G * \Phi_G}{\rho_L} + \Phi_{L,max}) \quad (5)$$

Φ_L = Füllgrad der Hohlräume / Anteil des Leims in den Hohlräumen [-]

5.6. Bestimmung des Frostwiderstandes

Zur Prüfung des Frostwiderstandes wurden Probekörper mit l × b × h von 150 × 150 × 70 mm^3 sowie l × b × h von 150 × 70 × 150 mm^3 gedruckt, nach einem Tag aus dem Druckbett entfernt und anschließend auf eine Prüffläche von l × b = 150 × 110 mm^2 gesägt. Dies ermöglicht eine Prüfung des Frostangriffs parallel und senkrecht zur Schichtung. Die Prüffläche entsprach der unbehandelten gedruckten Oberfläche. Die Herstellung des Referenzbetons erfolgte gemäß der Beschreibung

unter Punkt 5.5. Die Probekörper wurden nach 1 d ausgeschalt und gemäß CEN/TS 12390-9:2016 zurechtgesägt. Alle Probekörper lagerten bis zum 7. Tag unter Wasser und anschließend bis zum Beginn des 7-tägigen kapillaren Saugens 28 d bei 20°C / 65 rel. F. Die Prüfung des Frostwiderstandes ohne (CIF) und mit Taumittel (CDF) erfolgte gemäß DIN CEN/TS 12390-9:2017-05 [25] und wurde gemäß [26] bewertet.

5.7. Bestimmung des Karbonatisierungswiderstandes

Die Bestimmung des Karbonatisierungswiderstandes wurde in Anlehnung an die DIN CEN/TS 12390-10:2007 [27] unter atmosphärischen Bedingungen und einem erhöhtem CO_2 Gehalt von 2% bestimmt. Dazu wurden Prismen mit l × b × h = 200 × 100 × 100 mm^3 gedruckt und Referenzkörper mit 500 × 100 × 100 mm^3 hergestellt (siehe 5.5). Die Probekörper wurden 1 d nach Herstellung aus dem Druckbett entfernt bzw. ausgeschalt und lagerten anschließend bis zum 7. Tag unter Wasser. Danach wurden die Probekörper bis zum Beginn der Prüfung bei 20°C / 65 % rel. F. gelagert. Für die Prüfung unter atmosphärischen Bedingungen verblieben die Probekörper in dem entsprechenden Klima. Für die Prüfung unter erhöhter CO_2 Beaufschlagung wurden die Probekörper anschließend für 28 d bei 2% CO_2 Konzentration gelagert.

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1. Druckfestigkeit

Abb. 13: Druckfestigkeit nach 7d bezogen auf die Dichte bzw. den Füllgrad der Luftporen zwischen der Gesteinskörnung

Abb. 13 zeigt die Druckfestigkeit nach 7 d bezogen auf die Rohdichte bzw. den Grad an gefüllten Hohlräumen zwischen der Gesteinskörnung. Dabei korrelieren die Rohdichte und der Füllgrad der Hohlräume über den Luftgehalt der Proben. Gemessen wurde die Rohdichte jedes einzelnen Probekörpers. Dabei zeigt die obere X-Achse den berechneten Anteil an gefüllten Poren Φ_L, siehe Gleichung (5). Das Diagramm zeigt, dass mit steigender Rohdichte bzw. gefülltem Anteil an Hohlräumen die Festigkeit für beide Belastungsrichtungen senkrecht (schwarze Quadrate) und parallel (halbgefüllte graue Quadrate) erwartungsgemäß steigt. Die maximal erreichbare Rohdichte von 2407 kg/m^3 ergibt sich nach Gleichung (3), wenn für $\Phi_{LP} = 0$, $\rho_L = 2100$ kg/m^3, $\rho_{G,S} = 1447$ kg/m^3 und $\rho_G = 2643$ kg/m^3 eingesetzt wird. Interessant zu beobachten war, dass die Belastungsrichtung hierbei keinen Einfluss zeigt. Daher kann von einem nahezu isotropen Bauteilverhalten ausgegangen werden.

Somit gilt der Zusammenhang wie im klassischen Betonbau, dass die Festigkeit vom Hohlraumgehalt abhängig ist.

Dies wird durch die Einordnung der geschalten Referenzprobekörper (weiße Kreise) bestätigt, die sich in derselben Abhängigkeit befinden. Der hohe Luftgehalt der Referenzprobekörper zwischen 7 % und 9 % ist vermutlich auf die Herstellung (siehe 5.5) zurückzuführen. Jedoch erreichen die Probekörper noch Festigkeiten nach 7 d von 38 bzw. 49 MPa bei einer Rohdichte von 2070 kg/m^3 bzw. einem Füllgrad der Hohlräume von 0,84, was einem Hohlraumgehalt von 16 % entspricht. Bei einem Füllgrad zwischen 0,95 und 0,96 werden Druckfestigkeiten von bis zu 78 MPa nach 7d erreicht.

6.2. Frostwiderstand

6.2.1. CIF

Abb. 14 a) zeigt die kumulierte Abwitterung in g/m^2 über die Anzahl der Frost-Tau-Wechsel (FTW). Abb. 14 b) stellt die Entwicklung der inneren Schädigung mittels des gemessenen E-Moduls über die Anzahl der FTW dar.

Abb. 14: CIF: a) Gemittelte Abwitterung und b) gemittelte Entwicklung des relativen dynamischen E-Moduls über die Anzahl der Frost-Tau-Wechsel (FTW).

Zu erkennen ist, dass die senkrecht zur Druckschicht belasteten gedruckten Probekörper sowie die Referenzprobekörper nur äußerst geringe Abwitterungen nach 56 Tagen von unter 125 g/m^2 zeigen. Die parallel zu den Druckschichten beaufschlagten Proben weisen nach dem Prüfzeitraum etwas höhere Abwitterungen von bis zu 450 g/m^2 auf. Beide bleiben damit deutlich unter dem geforderten Abnahmekriterium von ≤ 1000 g/m^2 nach 28 FTW [26].

Die für den CIF-Test maßgebende Messung des relativen dynamischenE-Moduls zeigt bei keiner der Serien eine innere Schädigung (rel. dyn. E-Modul ≥ 75 %) nach 28 FTW und sogar nach 56 FTW [26].

Auffällig sind die fehlenden Messpunkte der Referenzprobekörper und der Parallel-Probekörper an drei Messtagen. Diese sind auf einen Defekt des Messgerätes zurückzuführen und mussten verworfen werden. Auch sind die Schwankungen der Messpunkte und die Zunahme der Werte auf teilweise bis zu 108 % ungewöhnlich. Auch dies ist vermutlich im Wechsel des Messgerätes während der Versuchsreihe begründet.

Diese guten Ergebnisse können auf den niedrigen w/z-Wert von 0,3 zurückgeführt werden. Unter Umständen könnten sich auch der recht hohe Hohlraumgehalt der Probekörper von Φ_L von 0,076 bis 0,091 positiv auf die Ergebnisse ausgewirkt haben. Auch zeigen hier die Probekörper kein auffälliges anisotropes Verhalten. Die Abweichung der Parallel-Probekörper bei der Abwitterung kann vernachlässigt werden, da diese innerhalb des Variationskoeffizienten des Messverfahrens von ν = 32 % im Abwitterungsbereich 0 bis 500 g/m^2 nach [26] liegt. Zusätzlich konnten je gedruckter Serie, bedingt durch die Beschränkung im Bauraum, nur zwei Einzelproben geprüft werden. Um belastbarere Aussagen treffen zu können, sollten weitere Probekörperserien geprüft werden.

6.2.2. CDF

Abb. 15 zeigt die Ergebnisse der CDF-Versuche. In Abb. 15 a) sind die Abwitterungen und in Abb. 15 b) die Entwicklung des E-Moduls als Maß für die innere Schädigung in Abhängigkeit der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel dargestellt.

Abb. 15: CDF: a) Gemittelte Abwitterung und b) gemittelte Entwicklung des E-Moduls über die Anzahl der Frost-Tau-Wechsel (FTW).

Auch hier bleiben die Abwitterungen der einzelnen Serien unterhalb des von [26] geforderten Grenzwerts von 1500 g/m^2 sowohl nach 28 FTW als auch nach 56 FTW. Dabei sind die Abwitterungen nach 28 FTW mit 670 g/m^2 bei der senkrecht beaufschlagten Prüffläche der gedruckten Probekörper am höchsten (schwarze Quadrate). Gleichzeitig weisen die Referenzprobekörper (weiße Kreise) mit 255 g/m^2

nach 28 FTW wieder die geringsten Abwitterungen auf. Dies kehrt den Trend zur Abwitterung bei der CIF-Prüfung um, bei der die parallel zu den Druckschichten beaufschlagten Probekörper höhere Abwitterungen als die senkrecht beaufschlagten Probekörper zeigten (siehe Abb. 14 a). Allerdings liegen auch hier die Messungenauigkeiten innerhalb des Variationskoeffizienten von ν = 17,5 % nach [26]. Somit kann wiederum keine Aussage über eine echte Anisotropie der Ergebnisse gemacht werden.

Auch die CDF-Serien der Parallel- und Referenzprobekörper waren vom Ausfall des Messsystems betroffen und zeigen die gleichen fehlenden Messpunkte sowie auffälligen Schwankungen wie die betroffenen CIF-Probekörper in 6.2.1. Aber auch hier lässt sich festhalten, dass alle Probekörper weit über dem geforderten Abnahmekriterium für den relativen dyn. E-Modul nach [26] von 75 % bleiben und somit als Frost-Tausalz-beständig gelten. Begründet werden kann dies wie schon in 6.2.1 mit dem geringen w/z-Wert von 0,3 und den relativ hohen Hohlraumgehalten Φ_L von 0,075 bis 0,094.

6.3. Karbonatisierungswiderstand

Tabelle 1: Karbonatierungstiefen

Herstellungsart	Prüfrichtung	Karbonatisierungstiefe bei atmosphärischem CO_2 Gehalt (182 d)	Karbonatisierungstiefe bei 2% CO_2 Gehalt (28 d)
[-]	[-]	[mm]	[mm]
3D-gedruckt	90°	0,0	0,0
3D-gedruckt	0°	0,0	0,0
geschalt	-	0,0	0,0

Wie Tabelle 1 zeigt, wies keiner der Probekörper eine erkennbare Karbonatisierung nach den Prüfzeiträumen auf. Dies kann wie schon der hohe Frost-/Frost-Tausalz-Widerstand mit dem geringen w/z-Wert von 0,3 begründet werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse zeigen, dass Objekte, die mit dem additiven Fertigungsverfahren der selektiven Zementleim-Intrusion (SPI) und mit Leimen hergestellt wurden, die einen w/z-Wert von 0,3 aufwiesen, mit hohen Füllgraden Festigkeiten von bis zu 78 MPa nach 7 d erreichen können. Ein anisotropes Verhalten der Probekörper konnte nicht festgestellt werden. Lediglich besteht der auch aus dem geschalten Betonbau bekannte Zusammenhang zwischen der Rohdichte und der Festigkeit des Materials. Da die Rohdichte direkt mit dem Hohlraumgehalt der Objekte korreliert, ist es sehr bedeutsam, eine so vollständig wie mögliche Hohlraumfüllung zwischen den Gesteinskörnungen im Druckprozess anzustreben. Dies ist durch die geeignete Wahl an Prozessparametern des Druckers und einer ausreichenden Fleißfähigkeit

(Rheologie) der Leime zu erreichen. Hierzu müssen zukünftig weitere Versuche mit gezielt variierten Rheologie- und Prozessparametern, wie Füllmustern oder Düsenformen durchgeführt werden.

Gleichzeitig konnte eine ausreichende Dauerhaftigkeit gegenüber Frost-/Frost-Tausalz-Angriffen und Karbonatisierung festgestellt werden. Unter der Einschränkung, dass der Prüfumfang sehr beschränkt war, ist auch hier kein anisotropes Verhalten nachweisbar gewesen, jedoch kann im Falle der CIF/CDF-Prüfungen aufgrund der kleinen Anzahl an geprüften Probekörper noch keine belastbare Aussage getroffen werden. Hierzu müssen noch weitere Versuche mit variierendem Hohlraumgehalt durchgeführt werden.

Literatur

[1] 2017. *Wall-3ft1.jpg (JPEG-Grafik, 1024 × 768 Pixel)*. http://contourcrafting.com/wp-content/uploads/2017/07/Wall-3ft1.jpg. Accessed 29 May 2018.

[2] 2017. *Large_Complex_Alone.jpg (JPEG-Grafik, 1280 × 720 Pixel)*. http://contourcrafting.com/wp-content/uploads/2017/06/Large_Complex_Alone.jpg. Accessed 29 May 2018.

[3] Hull, C. W. 1984. *Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography*. Google Patents, US4575330 A. https://www.google.com/patents/US4575330.

[4] Sachs, E. M., Haggerty, J. S., Cima, M. J., and Williams, P. A. 1989. *Three-dimensional printing techniques*. Google Patents, US5204055 A. https://www.google.de/patents/US5204055.

[5] Yoo, J., Cima, M.J., Khanuja, S., and Sachs, E.M. 1993. Structural Ceramic Components by 3D Printing. Departments of Materials Science and Engineering and Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139. In *Solid Freeform Fabrication Proceedings*. *SFF Symposium held in Austin, Texas on August 9-11, 1993*, Austin, TX, 40–50.

[6] Deckard, C. R. 1986. *Method and apparatus for producing parts by selective sintering*. Google Patents, US4863538 A. https://www.google.com/patents/US4863538.

[7] Pierre, A., Weger, D., Perrot, A., and Lowke, D. 2018. Penetration of cement pastes into sand packings during 3D printing: analytical and experimental study. *Materials and Structures*.

[8] Weger, D., Lowke, D., and Gehlen, C. 2016. 3D printing of concrete structures using the selective binding method - Effect of concrete technology on contour precision and compressive strength. In *Proceedings of 11th fib International PhD Symposium in Civil Engineering*, K. Maekawa, A. Kasuga and J. Yamazaki, Eds. The University of Tokyo, Tokyo, 403–410.

[9] Weger, D., Lowke, D., and Gehlen, C. 2016. 3D Printing of Concrete Structures with Calcium Silicate based Cements using the Selective Binding Method – Effects of Concrete Technology on Penetration Depth of Cement Paste. In *Proceedings of Hipermat 2016 - 4th International Symposium on Ultra-High Performance Concrete and High Performance Construction Materials Kassel*. Kassel University Press.

[10] Lowke, D., Weger, D., Henke, K., Talke, D., Winter, S., and Gehlen, C. 2015. 3D-Drucken von Betonbauteilen durch selektives Binden mit calciumsilikatbasierten Zementen – Erste Ergebnisse zu beton-technologischen und verfahrenstechnischen Einflüssen. In *Tagungsbericht "19. Internationale Baustofftagung"*, P. D.-I. H.-M. Ludwig, Ed., Weimar.

[11] Lowke, D., Dini, E., Arnaud, P., Weger, D., Gehlen, C., and Dillenburger, B. 2018. Particle-bed 3D printing in concrete construction – possibilities and challenges. zu finden. *Cement and Concrete Research*.
[12] Weger, D., Talke, D., Lowe, D., and Henke, K. 2017. *3D-Betondruck, Variante 'Paste Intrusion'. Herstellung eines mit inneren Streben ausgesteifeten Rohres*. gefördert durch Informationszentrum Beton GmbH. ITSZ-Medienzentrum Technische Universität München.
[13] Gebhardt, A. 2016. *Additive Fertigungsverfahren*. *Additive Manufacturing und 3D-Drucken für Prototyping - Tooling - Produktion*. Hanser, München.
[14] Khoshnevis, B. and del Rey, M. 2004. *Multi-nozzle assembly for extrusion of wall,* US7153454B2. https://patents.google.com/patent/US7153454B2/. Accessed 29 May 2018.
[15] Khoshnevis, B. 2007. *Deployable contour crafting,* US7814937B2. https://patents.google.com/patent/US7814937B2/. Accessed 29 May 2018.
[16] Pegna, J. 1995. Application of Cementitious Bulk materials to Site Processed Solid Freeform Construction. In *Proceedings on the Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, TX*.
[17] Pegna, J. 1997. Exploratory investigation of solid freeform construction. *Automation in Construction* 5, 5, 427–437.
[18] Pegna, J. 1997. Exploratory investigation of solid freeform construction. *Automation in Construction* 5, 5, 427–437.
[19] Pegna, J., Pattofatto, S., Berge, R., Bangalan, C., Herring, H., LeSaux, M., and Engler, J. 1999. The sand painter. Two dimensional powder deposition. In *Proceedings on the Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, TX*, 695–709.
[20] Dini, E. 2017. *D-shape*. https://d-shape.com/. Accessed 29 May 2018.
[21] https://www.facebook.com/All3DP. 2016. *World's First 3D Printed Pedestrian Bridge Completed in Madrid | All3DP*. https://all3dp.com/3d-printed-pedestrian-bridge/. Accessed 29 May 2018.
[22] 2018. *DShape-3D-Printer.jpg (JPEG-Grafik, 4752 × 3168 Pixel) - Skaliert (29%)*. https://www.d-shape.com/wp-content/uploads/2018/02/DShape-3D-Printer.jpg. Accessed 29 May 2018.
[23] 2017. *3d-printed-bridge-2.jpg (JPEG-Grafik, 1149 × 646 Pixel)*. https://all3dp.com/app/uploads/2016/12/3d-printed-bridge-2.jpg. Accessed 29 May 2018.
[24] DIN Deutsches Insitut für Normung e.V. 2009. *DIN EN 12390-3:2009-07*. *Prüfung von Festbeton – Teil 3: Druckfestigkeit von Probekörpern; Deutsche Fassung EN 12390-3:2009* 91.100.30. Beuth, Berlin 91.100.30.
[25] DIN Deutsches Insitut für Normung e.V. 2017. *DIN CEN/TS 12390-9:2017-05 (DIN SPEC 91167)*. *Prüfung von Festbeton – Teil 9: Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand – Abwitterung; Deutsche Fassung CEN/TS 12390-9:2016* 91.100.30. Beuth, Berlin 91.100.30.
[26] Bundesanstalt für Wasserbau. 2012. *BAWMerkblatt: Frostprüfung von Beton (MFB)*. *Ausgabe 2012*. Accessed 30 May 2018.
[27] DIN Deutsches Insitut für Normung e.V. 2007. *DIN CEN/TS 12390-10:2007-12 (Vornorm)*. *Prüfung von Festbeton – Teil 10: Bestimmung des relativen Karbonatisierungswiderstandes von Beton; Deutsche Fassung CEN/TS 12390-10:2007* 91.100.30. Beuth, Berlin 91.100.30.

Ansprechpartner
Daniel Weger daniel.weger@tum.de
cbm - Centrum Baustoffe und Materialprüfung
TUM - Technische Universität München
Baumbachstraße 7
81245 München

Hooton, R. D.,

Sulfate Attack on Concrete - Mechanisms, Testing and Damage Prevention

Abstract

Concrete manufactured for use in sulfate exposure is typically made with low w/cm and with low-C_3A portland cements, blended cements or combinations of cements and Supplementary Cementitious Materials (SCMs) at high cement replacement levels. The water to cementitious materials ratio is restricted to reduce the rate of sulfate ingress and the aluminate phases are restricted to minimize the risk of deleterious effects from formation of secondary calcium sulfo-aluminate phases. In cases, where concrete foundations are immersed in sulfate solutions or soils, these measures are normally adequate. However, there are several different types of sulfate attack, and not all involve reaction with C_3A and few involve total immersion in sulfate solutions. In many arid parts of the world (eg. western USA, Canada, Australia, China and the Middle East), the most rapid and aggressive form of attack occurs by wick action of sulfates, followed by precipitation of sulfate salts in pores, and expansion due phase changes due to temperature/ humidity fluctuation, called physical salt attack. Thus control of fluid transport is required to mitigate damage, not just from limiting w/cm but by adequate curing. As well, the thaumasite form of sulfate attack can destroy the C-S-H matrix of concrete without involving the aluminate phases in the cement.

This contribution discusses the different forms of external sulfate attack and attempts to compare the types and rates of damage occurring in North American field structures and in outdoor exposure sites to those in laboratory studies.

1. Introduction

It is important to understand the different mechanisms involved with sulfate attack in order to develop appropriate test methods. Unfortunately, engineers and materials scientists have spent significant time arguing about whether, for example, physical salt attack is really part of sulfate attack. From a holistic point of view, if damage occurs due to exposure to sulfate ions, then it needs to be addressed regardless. The real question to a designer using Building codes is: can damage due to sulfate exposure be prevented by taking appropriate measures in materials selection, mix proportioning, or in the construction practices used? Owners of a building or structure are not concerned about the specific mechanisms involved, they just want a structure that will be durable over its intended service life, in the environment to which it is exposed. It is up to materials scientists and engineers to develop the appropriate tests and guidance in standards and building codes so that premature deterioration is prevented.

2. Early Studies

Prior to the 1920s, concrete foundations and other elements exposed to sulfate soils in western Canada and USA were found to deteriorate after a few years in service. It was not known what was causing the degradation. In 1919, Professor Thorbergur Thorvaldson, at the University of Saskatchewan in Canada, initiated studies and found that C_3A was responsible for the deterioration of cements exposed to sulfate solutions, and later that high-iron cements were more resistant. In 1928, Hansen, Brownmiller, and Bogue [1] identified the high-iron phase as C_4AF, Brownmillerite (Hansen et al

1928). The Canada Cement Co., that had funded the research, then patented the first sulfate resistant cement, known as Kalicrete, in 1933.

However, also during this period, it was also known that concrete made with a lower water content was the stronger and more durable. In 1918, Duff Abrams published his landmark paper on the role of w/c in controlling the strength of concrete. This allowed the 28-day strength of concrete to be predicted, rather than simply measured after the fact. In a follow up paper, in 1919, Duff Abrams showed that the absorption of water into hardened concrete was also related to W/C. Absorption is related to permeability, and by inference, this eventually led to limits on maximum *w/c* for durability.

The US Bureau of Reclamation also conducted laboratory and field tests for sulfate resistance [2]. It was found that independent of the C_3A content of the cement used (from 0 to 8% C_3A), sulfate resistance was strongly influenced by w/c and none of the concretes with w/c less than 0.45 had failed after 40 years exposure. Some of their work was summarized by Monteiro and Kurtis [3], as shown in Figure 1.

P.J.M. Monteiro, K.E. Kurtis / Cement and Concrete Research 33 (2003) 987–993

Fig. 2. Time to failure as a function of w/c ratio, with ranges of C_3A content in the range 0–8% shown by the shape and color of the markers.

Figure 1. Time to failure for all concretes was related to *w/c* [3].

3. Types of Sulfate Attack

3.1 Chemical Attack on the Aluminates

The tricalcium aluminate (C_3A) content of cement rapidly reacts with calcium sulfate in fresh concrete to form ettringite. After setting, as more C_3A becomes available, more ettringite is formed. Once the soluble sulfate in the pore solution is used up (typically by 24 hours), and more C_3A becomes available, some of the ettringite decomposes into monosulfoaluminate (AFm). The early formation of ettringite is not problematic as it is forming in the fresh concrete or at early ages when the concrete is porous. However, if the concrete is exposed to an external source of sulfate ions, then they can penetrate and react with the AFm or any unreacted calcium aluminates to reform ettringite. At this point, there is no room to accommodate its growth and it can result in progressive expansion and cracking.

The traditional way to minimize sulfate attack is to use portland cements with low C_3A contents, thus limiting the potential for ettringite formation. However, blended cements or supplementary cementitious materials can also provide improved sulfate resistance. In addition to dilution of the C_3A from the portland cement portion of the blend, there is less calcium hydroxide in the matrix (needed to react with sulfate ions to form calcium sulfate that reacts to form ettringite), and the fluid penetration resistance of the concrete is improved.

In addition to improving the resistance of the cementitious matrix, sulfate resistance also requires provision of good quality, well-cured concrete with low water to cementitious materials ratio w/cm [Note that w/cm, used in North America = water/total binder ratio] to minimize the penetration of sulfate solutions. In both ACI 318 building code and the Canadian A23.1 concrete standard, maximum limits on w/cm are set, based on the severity of exposure [see Table 1].

Table 1. ACI and CSA Sulfate Exposure Classes and W/CM and ASTM C1012 Requirements

Exposure	Exposure Sulfate Concentrations	ASTM C 1012 Expansion Limits	ACI 318-14 Max. w/cm in concrete	CSA A23.1-14 Max. w/cm in concrete
ACI 318-14 Exposure Class	g/L $SO_4^{=}$			
Class S0 Negligible	0 - 0.15	no limit	no limit	no limit
Class S1 Moderate	>0.15 - 1.5 (and seawater)	0.10% @ 6 months	0.50	0.50
Class S2 Severe	> 1.5 - 10	0.05% @ 6 months, but ok if	0.45	0.45
		< 0.10% @ 12 months		
Class S3 Very Severe	>10	0.10% @ 18 months	0.45	0.40

The mechanistic path of this type of chemical sulfate attack is reasonably well understood with respect to the formation of those compounds which cause damage. It is also recognized that different types of damage may occur. A typical measure of sulfate attack in laboratory mortar samples is the extent of expansion, as is the case

with the ASTM C1012 mortar bar expansion test. However, sulfate attack of concrete may result in significant microstructural damage leading to the formation of microcracks without significant expansion. In this instance the concrete softens rather than undergoing significant bulk expansion. Other forms of microstructural damage depend on the cation associated with the sulfate anion. Sodium and magnesium sulfate cause $Ca(OH)_2$ dissolution, as calcium is required for the formation of ettringite and gypsum. Magnesium ions may also attack the calcium silicate hydrate binder forming weak magnesium silicate hydrates and reaction with $Ca(OH)_2$ can form brucite ($Mg(OH)_2$) [4].

Also, the formation of gypsum (calcium sulfate dihydrate, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) inside pores can lead to softening and loss of concrete strength [5,6]. The reaction of penetrating sodium or potassium sulfates with $Ca(OH)_2$ can result in gypsum formation.

Ettringite is a normal product of cement hydration, so its identification in a cement-based building material does not automatically indicate that a problem has occurred or, if it has, that ettringite was the cause.

3.1.1 Test Methods: The history of development of the ASTM C452 and C1012 test methods was detailed by Hooton and Brown [4]. The first US standard performance test for evaluating cements was ASTM C452 developed by Lerch [7], in which calcium sulfate is added to the mortar bar mixtures to attain 7.0% SO_3 content by mass of cement. This accelerates the test by eliminating the time for sulfate ingress, and assesses the resistance due to the aluminate phases in the cement. The mortar bars are stored in water from 1 to 14 days at 23°C and the expansion is measured. The ASTM C 150 optional expansion limit for SRPC (Type V) is 0.040% while in CSA A3001, mandatory limits are 0.035% (Type HS) and 0.045% for moderate sulfate resisting (Type MS) cement.

ASTM C452 is still specified as an optional test in ASTM C150 for assessing the sulfate resistance of portland cements but it was found not to be suitable for evaluation of blended cements and cementitious combinations containing supplementary cementing materials, as these systems rely on reduced permeability and reduced calcium hydroxide contents to provide resistance, and this requires hydration prior to sulfate exposure.

This led to the development of ASTM C1012 where mortar bars (w/cm = 0.485) are cured until a strength of 20 MPa is achieved, then they are exposed to 50 g/L Na_2SO_4 solution at 23°C and expansion is measured. This test method had been adopted for blended cements (ASTM C595, C1157 and CSA A3001) and for evaluating mixtures of portland cement with supplementary cementing materials (ASTM C989, C1240 and CSA A3001). The expansion test limits that have evolved It should be noted that the ASTM C1012 test was developed to show the susceptibility (or resistance) of a cementitious system to attack by external sulfate solutions. It was not intended to model all or any field conditions for concrete or to evaluate the impact of concrete quality.

To calibrate ASTM C1012 predictions, a long-term concrete study was undertaken by Hooton and Emery [8]. Results have been presented by Hooton et al [9] and Alapour and Hooton [10], with some examples of visual performance shown in Figures 2 and 3.

Figure 2. Concrete exposed to *w/c* = 0.50, 21 years in 50,000 ppm MgSO4 Left: 12.3% C_3A cement; center: 7.1% C_3A cement; Right: 3.5% C_3A cement [9].

Description	a: Immersed in 3.0 g/l sodium sulfate solution	b: Immersed in 50.0 g/L sodium sulfate solution
Type GU, 65% slag, W/CM=0.45		
Type HS, W/C=0.50		
Type MS, W/C=0.50		

Figure 3. Visual condition of concrete cylinders immersed in 3.0 g/L SO3 (Left) and 50 g/L SO_3 (as Na_2SO_4) for 38 years [10]. Note: Type GU cement is portland cement with 12.3% C_3A; Type HS is sulfate resistant portland cement with 3.5% C_3A; Type MS is moderately sulfate resistant portland cement with C_3A = 7.5%)

3.2 Thaumasite Sulfate Attack

Thaumasite was first identified as occurring in deteriorating concrete in 1965 by Erlin and Stark [11], then much later by Bickley et al. [12], and has been extensively investigated by Crammond [13] and the Thaumasite Expert Group [14] in the UK. Ettringite and thaumasite are frequently found together in deteriorating concrete. Thaumasite can potentially form in the absence of external sulfate due to carbonation, which can decompose both ettringite (releasing sulfates) and the C-S-H binder (releasing hydrous silica), but it is not typical. External sulfates contribute to thaumasite

sulfate attack and are almost exclusively associated with its formation. Similarly, if a source of readily soluble $CaCO_3$ is present within the concrete, thaumasite formation may occur. Thus, thaumasite may form as a consequence of sulfate ingress, of carbonation, or both. Thaumasite preferentially forms under the cold, wet conditions typically experienced by buried concrete structures.

The use of sulfate resisting concrete does not prevent the formation of thaumasite, because it is the calcium silicate hydrates (C-S-H), not the aluminate phases, are attacked by external sulfates. The replacement of C-S-H by thaumasite results in the softening of the cement paste matrix into a white, mushy non-cohesive mass. It can be seen from the formula for thaumasite that carbonate ions are an additional necessary ingredient. It has been suggested that calcium bicarbonate rather than calcium carbonate ions is the source of carbonate for thaumasite [15, 16].

It is generally accepted that the formation of thaumasite ($CaSiO_3 \cdot CaCO_3 \cdot CaSO_4 \cdot 15H_2O$) can follow two routes at temperatures below 15°C [17]. One is a direct formation from the reaction of sulphates, carbonates, silica (from C-S-H) and excess water in the presence of Ca^{2+} ions. Typical reactants in this relatively slow reaction include gypsum, calcite and C-S-H:

$$C_3S_2H_3 + 2CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2CaCO_3 + 24H_2O \rightarrow 2CaSiO_3 \cdot CaSO_4 \cdot CaCO_3 \cdot 15H_2O + Ca(OH)_2 \quad (1)$$

The other possible thaumasite formation route involves the reaction between ettringite, silica (from C-S-H), and carbonates, in the presence of Ca^{2+} ions and water. Typical reactants in this reaction are calcite and C-S-H [17]:

$$C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O + C_3S_2H_3 + 2CaCO_3 + 4H_2O \rightarrow 2CaSiO_3 \cdot CaSO_4 \cdot CaCO_3 \cdot 15H_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2Al(OH)_3 + 4\ Ca(OH)_2 \quad (2)$$

Recent studies of concrete stored in sulfate solutions at 5°C and in tempratures varying from 3 to 16°C have shown that thaumasite did not form until initial concrete damage by ettringite [18, 19]. This supports the second route.

This reaction essentially involves slow substitution of alumina by silica in ettringite [20]. This process significantly speeds up once thaumasite starts to form. Sometimes, a solid solution of ettringite and thaumasite, called woodfordite, is formed as well [17]. Due to the similar appearance of thaumasite and ettringite crystal structures, it is possible that in the past TSA was sometimes misidentified as a conventional sulphate attack

A positive identification of thaumasite in a cement-based building material does not automatically indicate that a problem has occurred or, if it has, that thaumasite was the cause. There are two distinct ways in which thaumasite can precipitate as a reaction product within concretes and mortars [21] and the following characteristics must be taken into account during diagnosis:

The thaumasite form of sulfate attack (TSA) is visually very distinctive. It is characterised by significant damage to the cement paste matrix of the concrete/mortar. The main feature of TSA is that the hardened cement paste becomes partially or totally replaced by thaumasite. As thaumasite does not possess any binding ability, the affected cement paste is ultimately transformed into a non-cohesive mass (mush) loosely holding the aggregate particles together. Other distinguishing features include sub-parallel cracks filled with thaumasite and white haloes of thaumasite occurring

around aggregate particles. TSA causes gradual softening of the matrix of a buried concrete, starting from the concrete/ground interface and progressing inwards. It can sometimes be accompanied by expansive disruption.

Thaumasite, like ettringite, can precipitate in voids and cracks without necessarily causing any disruption to the host concrete or mortar. This has been termed thaumasite formation (TF) and it can be found in concretes/mortars showing no obvious visual signs of sulfate attack. TF can also be found in concretes already damaged by other deterioration mechanisms, such as ettringite-based sulfate attack [8, 21] or alkali silica reaction [22, 23]. Although the presence of TF is more often than not innocuous, it can be a precursor to TSA, thereby indicating a potential future problem.

The following factors are all required for TSA to occur in cementitious-based building materials, (a) ingress of external sulfates, and (b) a source of soluble carbonate ions. While it is possible that soluble carbonates can either be derived from particles of limestone used as aggregate or cement ingredient (although 5% and up to 15% limestone additions to cement are not considered to be a risk [24, 25] within the concrete itself, it is far more likely to be supplied as carbonate or bicarbonate ions dissolved in the sulfate-bearing external water source [16]. Thaumasite preferentially forms at temperatures below 15ºC, typical of the ground temperatures at foundation depth. Thaumasite can form at temperatures of up to 25ºC, but the rate is much slower and does not necessarily lead to TSA [14, 26].

3.2.1 Test Methods: Currently there are no standards specifically related to its prevention. However, the papers that have been published on thaumasite, typically have tended to use mortar bar expansions or mortar cube strengths where the specimens have been stored at 5 – 10°C and monitored for change over time [25]. An extensive study of ASTM C1012 mortar bars immersed in sodium sulfate solution at 5°C was considered and briefly adopted in the Canadian standard CSA A3000. However, it was removed since this test was found to be too severe and results did not agree with the performance of concrete prisms, stored at low temperatures for several years. The extensive concrete studies [25] demonstrated that portland-limestone cements with up to 15% interground limestone were just as sulfate resistant as plain portland cements when mixed or blended with sufficient replacements by SCM. The current CSA A3000 standard does not require any additional tests beyond meeting the 23°C ASTM C1012 mortar expansion limits.

3.3 Physical Sulfate Salt Attack

Damage due to precipitation of sulfate salts in concrete pores near drying faces can occur in tunnels, culverts, slabs on grade or in foundations subject to wetting/drying cycles or a simple evaporative front. The sulfates then precipitate as salts as the water evaporates near the drying surface [27]. These salts can build up in pores and undergo phase changes due to changes in temperature and relative humidity, resulting in expansive pressures. A common reversible transformation is that between thenardite ($NaSO_4$) and mirabilite ($NaSO_4 \cdot 10H_2O$), which if occurring in the capillary pores, can cause progressive surface damage.

Many of the early studies in North America addressed physical sulfate attack from salt crystallization, without acknowledging this directly. In the western part of Canada and the US, problems of premature deterioration of concrete in contact with the ground were observed in the early 20th century. These soils contained extremely high sulfate contents and were often called ‘alkaline soils’ in the early literature. This led to several

research projects both on the roles of cement composition and concrete mixture proportions.

In a study in the 1920's by the Portland Cement Association (PCA), the durability of portland cement concrete specimens semi-immersed in sulfate soils and water in both Colorado and South Dakota were found to be directly related to lower *w/c* [28] as shown in Figures 4 to 6. From Figure 6, it was found that any concrete with W/C > 0.45 showed some damage, and the level of damage increased as w/c increased.

Figure 4. PCA sulfate exposure site at Montrose, Colorado. 2000 cylinders 250 x 600 mm were semi-immersed in damp sulfate soils [28].

Figure 5. PCA sulfate exposure site at Medicine Lake, South Dakota [28].

Fig. 3—Water-Cement Ratio Strength and Rating Curves.

Figure 6. Visual exposure rating from Montrose, Colorado site after 7 years as well as strength (145 psi = 1.0 MPa) vs *w/c*. Note: 4 gal./sack = 0.36 *w/c*; 6 gal./sack = 0.55 *w/c*; 8 gal./sack = 0.73 *w/c* [28].

In later work, Stark [29] summarized the findings from the PCA exposure site in Sacramento California. Concrete prisms, 150 x 150 x 760-mm, were semi immersed outdoors in sand saturated with g/L Na_2SO_4 (Figure 7). The main conclusions from that report were:

1. Surfaces or portions of virtually all concrete beams stored in the outdoor sulfate soils exposure displayed major to serious scaling and deterioration. Continuously immersed (buried) portions of these same beams displayed virtually no deterioration.

2. A major mechanism of deterioration in these concrete specimens appeared to be cooling and heating, and wetting and drying, with cyclic crystallization of sodium sulfate salts.

3. The traditional explanation of expansion of concrete due to chemical reaction of sulfate ion with alumina bearing cement hydration products was of minor significance in these tests.

Figure 7. Sulfate resisting cement concrete in PCA Sacramento exposure site; Left: w/c = 0.65 after 12 years; Right: w/c = 0.39 at 16 years [29].

The main recommendation, for minimizing the risk of physical sulfate salt attack was that water-cement ratios need to be reduced to at least 0.45 as the primary means of improving the sulfate resistance of concrete in field structures. Since the most rapid deterioration was from physical sulfate salt attack, developing a discontinuous capillary pore structure and minimizing capillary rise was best achieved through use of low w/c mixtures.

In the PCA report [29] it was found that even at low w/cm, concrete mixtures containing partial cement replacements by slag (40 and 65%) and fly ash (20 and 40% high and low-CaO fly ashes) did not perform as well as sulfate resistant portland cement. The reasons for this are discussed further in the following section.

While some have argued that this is purely a physical process [30], recently it has been stated that it is actually a physical-chemical process [31]. Typical damage to high w/c concrete in sulfate soils in arid environments in south-west USA is shown in Figure 8.

Figure 8. Concrete bollards exposed to sulfate soil and physical salt attack in Southwest USA (PCA Photo)

3.3.1 Test Methods: One of the problems with testing concrete semi immersed in sulfate solution or subject to wet/dry cycling is that damage is localized to only part of the test specimens and is difficult to quantify. Another approach, originally used by Folliard and Sandberg [32] using thermal cycling in concentrated sodium sulfate solutions can accelerate the test and to provide a quantitative assessment of mass loss. Recent work by Zhutovsky and Hooton [33, 34] used this approach. Testing was carried out on 50 x 50 x 300 mm mortar bars immersed at 28 days in % Na_2SO_4 and thermally cycled from 4 to 32°C to cause transformation of thenardite to mirabilite and back. The damage took the form of progressive exfoliation of surface layers and the results demonstrated the benefit of reducing w/c to 0.40. The slag mixtures at w/cm = 0.40 performed well, but with only 3 days moist curing, the low-CaO fly ash mixtures deteriorated even at 0.40 w/cm (Figures 9 and 10) since little of the ash had reacted.

However, in later experiments (unpublished) when the fly ash mixtures were provided with additional moist curing prior to exposure, they performed much better. This is not surprising, given the slower rate of reaction of fly ash.

Figure 9. Visual condition of mortar bars made with 0, 20 and 40% fly ash replacement and 45 and 65% slag replacement of portland cement (M40) at w/cm = 0.40 after exposure to 100 thermal cycles from 4 to 32°C in 30% Na_2SO_4 solution [33].

Figure 10. Mass loss from mortar bars made with 0, 20 and 40% fly ash replacement and 45 and 65% slag replacement of portland cement (M40) at w/cm = 0.40 after exposure to 100 thermal cycles from 4 to 32°C in 30% Na_2SO_4 solution [33].

4. Conclusions

There are many forms of external sulfate attack on concrete. Both the ettringite and thaumasite forms of chemical sulfate attack can be minimized by making good quality concrete of low w/cm in combination with restricting the C_3A content of portland cement, or by accelerated mortar bar testing to determine the required replacement level of various types and sources of supplementary cementitious materials. The maximum allowable w/cm required depends on the severity of sulfate exposure.

More common occurrences of severe sulfate attack in service take place where concrete is not fully immersed in sulfate waters or soils. This is found to be the most rapid sulfate attack in structures, especially in arid climates, appearing just above the water table or above ground where maximum rates of evaporation can occur. In these cases, sulfate ions rise up through capillary action and then concentrates and precipitates as sulfate salts in near-surface pores as the water evaporates. With subsequent diurnal humidity and temperature changes, phase changes will occur, especially between thenardite and mirabilite, and cause sufficient tensile stresses to result in progressive spalling of surfaces. Therefore, actions taken to develop capillary discontinuity (lowering w/cm below 0.45, and improved curing for mixtures containing SCMs) will reduce the rate of capillary rise and rate of evaporation, thus preventing damaging levels of salt crystallization. A potential test method for evaluating the effects of mix design and curing on resistance to physical sulfate salt attack is proposed.

5. References

[1] Hansen, W. C., Brownmiller, L. T., and Bogue, R. H., Journal of the American Chemical Society, V. 50, 1928, p.396.

[2] Kalousek, G.L., Porter, L.C., and Benton, E.J., *Concrete for Long-Time Service in Sulfate Environment*, Cement and Concrete Research V. 2, 1972, pp. 79–89.

[3] Monteiro, P. J. M., and Kurtis, K. E., *Time to Failure for Concrete Exposed to Severe Sulfate Attack*, Cement and Concrete Research, V. 33, 2003, pp. 987-993.

[4] Hooton, R.D. and Brown, P.W., *Development of Test Methods to Address the Various Mechanisms of Sulfate Attack*, RILEM Proceedings, PRO63, Concrete in Aggressive, Aqueous Environments, June 3-5, 2009, Toulouse, V. 2, pp.280-297.

[5] Mehta, P. K., Discussion of *Combating Sulfate Attack in Corps of Engineers Concrete Construction*, by T. J. Reading, ACI JOURNAL, Proceedings V. 73 (4), 1976, pp. 237-238.

[6] Mehta, P. K., *Sulfate Attack on Concrete—A Critical Review*, in Material Science of Concrete, J. Skalny, ed., (American Ceramic Society, Westerville OH, 1992) 105-130.

[7] Lerch, W.L., *The Influence of Gypsum on the Hydration and Properties of Portland Cement Pastes*, Proceedings, ASTM, 46 (1946) 1252-1292. [10] Alapour, F. and Hooton, R.D., 2017. *Comparing the performance of concretes containing MS cement, HS cement, and slag-blended cement, exposed to sodium sulfate for 38 years*, ACI Materials Journal, V. 114, No. 3, pp. 477-490.

[8] Brown, P.W., Hooton, R.D., and Clark B.A., 2003. *The Co-Existence of Thaumasite and Ettringite in Concrete Exposed to Sulphate at Room Temperature and the Influence of Blastfurnace Slag Substitution on Sulphate Resistance*, Cement and Concrete Composites, V.25, No. 8, pp. 939-945.

[11] Erlin, B. and Stark, D. C., *Identification and Occurrence of Thaumasite in Concrete*, *Highway Research Record 113,* Highway Research Board, Washington, DC, 1965.

[12] Bickley, J.A., Hemmings, R.T., Hooton, R.D. and Balinski, J., *Thaumasite Related Deterioration of Concrete Structures*, in *Concrete Technology: Past, Present and Future*, P.K. Mehta (Ed.), ACI SP-144, pp. 159-175, 1994.

[13] Crammond, N., *The Occurrence of Thaumasite in Modern Construction – A Review*, Cement and Concrete Composites, V. 24, 2002, pp. 393–402.

[14] UK Expert Report, Department of the Environment, Transport and the Regions. *The thaumasite form of sulfate attack: Risks, diagnosis, remedial works and guidance on new construction*, Report of the Thaumasite Expert Group, (DETR, London, Jan. 1999).

[15] Collet, G., Crammond, N.J., Swamy, R.N., and Sharp, J.H., *The role of carbon dioxide in the formation of thaumasite*, Cement and Concrete Research, V. 34, 2004, pp. 1599–1612.

[16] Mittermayr, F., 2012. *Why Thaumasite Is Forming In Concrete Structures*, PhD Thesis, Technical University, Graz, 119pp.

[17] Bensted, J., *Thaumasite—direct, woodfordite and other possible formation routes*, Cement and Concrete Composites, V. 25, 2003, pp. 873–877.

[18] Ramezanianpour, A.M., and Hooton, R.D., "Sulfate Resistance of Portland-Limestone Cements in Combination with Supplementary Cementitious Materials", Materials and Structures, V. 46, No. 7, 2013, pp. 1061-1073.

[19] Ramezanianpour, A.M., and Hooton, R.D., *Thaumasite Sulfate Attack in Portland and Portland-Limestone Cement Mortars Exposed to Sulfate Solution,* Construction and Building Materials, V. 40, 2013, pp.162-173.

[20] Bellmann, F., *On the formation of thaumasite CaSiO3*CaSO4*CaCO3*15H2O:* Part I, II and III. Advances in Cement Research, V. 19 (4), 2004, pp. 139-146.

[21] Brown, P.W., Hooton, R.D., and Clark B.A., *The Co-Existence of Thaumasite and Ettringite in Concrete Exposed to Sulphate at Room Temperature and the Influence of Blastfurnace Slag Substitution on Sulphate Resistance*, Cement and Concrete Composites*, V.* 25 (8), 2003, pp. 939-945.

[22] French, W. J. *A review of some reactive aggregates from the UK with reference to the mechanism of reaction and deterioration*, in Concrete alkali-aggregate reactions, Ottawa, Ed. P E Grattan-Bellew, (Noyes New Jersey, USA, 1986) 226-230.

[23] Regourd, M. and Hornain, H. *Microstructure of reaction products*, in Concrete alkali-aggregate reactions, Ottawa, ed. P. E Grattan-Bellew, (Noyes New Jersey, USA, 1986) 375-380.

[24] Hooton, R.D. and Thomas, M.D.A., *The Use of Limestone in Portland Cements: Effect on Thaumasite Form of Sulfate Attack*, PCA R&D Report, SN 2658, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 2002, 10pp.

[25] Hooton, R.D., and Thomas, M.D.A., *Sulfate Resistance of Mortar and Concrete Produced with Portland-Limestone Cement and Supplementary Cementitious Materials*, SN3285, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 2016, 15 pp.

[26] Alksnis F F and Alksne V I, 1986. *Sur le role de la phase siliceuse dans les processus de destruction de le pierre de la cement dans les milieux de sulfate*, 8th International Congress on Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, V, pp. 170-174.

[27] Verbeck, G.J., *Field and Laboratory Studies of the Sulfate Resistance of Concrete*, in Performance of Concrete: Resistance of Concrete to Sulphate and Other Environmental Conditions, E.G. Swenson, (Ed.), (University of Toronto Press, 1968) pp. 113-124.

[28] Wilson, R. and Cleve, A., *Brief Summary of Tests of the Effect of Sulfate Soils and Waters on Concrete*, in Report of the Director of Research for the Year Ending November 1928, Portland Cement Association, pp. 70-74.

[29] Stark, D., *Performance of Concrete in Sulfate Environments*, Research and Development Report RD129 Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 2002, 28 pages.

[30] Haynes, H., O'Neill, R., and Mehta, P.K. *Concrete Deterioration from Physical Attack by Salts*, Concrete International, V.18, 1996, pp. 63-68.

[31] Caruso, F., Wangler, T., and Flatt, R.J., *Easy Illustration of Salt Damage in Stone*, Journal of Chemical Education, 2018, 6 pp. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00815

[32] Folliard, K.J. and Sandberg, P., *Mechanism of Concrete Deterioration by Sodium Sulfate Crystallization*, in *Durability of Concrete*, ACI, SP-145 (1994) 933-945.

[32] Zhutovsky, S., and Hooton, R.D., *Experimental Study on Physical Sulfate Salt Attack*, Materials and Structures, V. 50, Feb. 2017, pp. 1-10.

[33] Zhutovsky, S. and Hooton, R.D., *Accelerated testing of cementitious materials for resistance to physical sulfate attack,* Construction & Building Materials, V. 145, August, 2017, pp. 98-106.

Ludwig, H.-M.

Nutzungspotentiale für Stahlwerksschlacken in der Baustoffindustrie

1. Ausgangspunkt

Beton ist mit einer weltweit genutzten Menge von ca. 12 Mrd. m³/a nach dem Wasser das auf der Erde am häufigsten eingesetzte Material. Ohne Beton wären viele Bauprojekte insbesondere im Bereich der technischen Infrastruktur nicht ausführbar. Er ist enorm leistungsfähig, preiswert und im Vergleich zu anderen Baustoffen überaus CO_2-arm und mit geringen Energieaufwand herstellbar [1]. Dennoch ergeben sich allein aufgrund der unvorstellbaren Menge, die jährlich an Beton und seinen Ausgangsstoffen produziert werden, erhebliche ökologische Effekte. Zu nennen ist hier insbesondere der Zement, der im Beton als Industriekleber für die Gesteinskörnungen agiert. Durch die jährliche globale Herstellung von ca. 4 Mrd. Tonnen Zement werden mehr als 2 Mrd. Tonnen CO_2 emittiert. Zum Vergleich hierzu – der gesamte Flugverkehr setzt ca. 0,7 Mrd. Tonnen CO_2 frei.
Die Zementindustrie ist sich der Problematik bewusst und arbeitet seit einigen Jahren intensiv an der Reduzierung des CO_2-behafteten Portlandzementklinkers im Zement. Dabei wird allgemein der Einsatz von sogenannten Kompositmaterialien oder im Englischen auch SCMs (Supplementary Cementitious Materials) als Königsweg zur Senkung der CO_2-Emmissionen bei der Zementherstellung angesehen. Andere Konzepte auf der Basis komplett neuer Klinker oder Bindemittel sind aus heutiger Sicht aus verschiedenen Gründen heraus nicht in der Lage, den Portlandzement als Massenzement zu ersetzen und werden meist als Problemlöser in speziellen Applikationen eingesetzt.
Der weiteren Steigerung des Mengenanteils von Kompositmaterialien im Zement oder Beton stehen verschiedene Faktoren entgegen, die sich aus einer reduzierten technischen Leistungsfähigkeit entsprechender Betone ergeben (Frühfestigkeit, Dauerhaftigkeit etc.). Die größte Problematik ergibt sich jedoch aus der eingeschränkten Verfügbarkeit geeigneter Kompositmaterialien.
Weltweit wird die Strategie der Klinkersubstitution durch Komposite nur von wenigen Materialien getragen. Von allen in Frage kommenden reaktiven Materialien stehen derzeit lediglich Flugasche (weltweit ca. 900 Mio. t/a) und Hüttensand (weltweit ca. 300 Mio. t/a) in relevanten Mengen zur Verfügung. Gerade bei diesen beiden Kompositmaterialien existieren allerdings eine Reihe von Unwägbarkeiten bezüglich der zukünftigen Qualität und der Versorgungssicherheit (Energiewende, Kesseltemperaturen, trockene Granulation etc.). Kalksteinmehl kann aufgrund seiner weitgehend inerten Eigenschaften nur in begrenzter Menge eingesetzt werden.
Vor diesem Hintergrund wird weltweit intensiv nach Alternativen gesucht. Zwei sehr aussichtsreiche Stoffströme sind dabei die calcinierten Tone und die Stahlwerksschlacken. Die Möglichkeiten, Stahlwerksschlacken als Kompositmaterial im Zement oder als Betonzusatzstoff einzusetzen, sollen im vorliegenden Beitrag thematisiert werden.

2. Anfallmengen und derzeitige Nutzung von Stahlwerksschlacken

Bei der Stahlproduktion fallen weltweit ca. 200 Millionen Tonnen Schlacke an. Dabei handelt es sich um ca. 140 Millionen Tonnen LD-Schlacken (LDS) aus dem Konverter und ca. 60 Millionen Tonnen EO-Schlacken (EOS) aus dem Elektroofen. Allein in China, den weltgrößten Produzenten von Stahl, werden pro Jahr ca. 100 Millionen Tonnen Stahlwerksschlacken produziert. In Deutschland fallen immerhin ca. 7 Mio. Tonnen Stahlwerksschlacken an, wobei es sich um ca. 4,5 Millionen Tonnen LDS und ca. 2,5 Millionen Tonnen EOS handelt. Im Gegensatz zur granulierten Hochofenschlacke (Hüttensand) aus der Roheisenerzeugung zeigt die Stahlwerksschlacke kein Erhärtungspotential, so dass sie nicht als reaktives Kompositmaterial im Zement oder Beton genutzt werden kann. Stahlwerksschlacken kommen meist im Straßenbau in ungebundenen Tragschichten oder auch in bituminös gebundenen Trag- und Deckschichten zum Einsatz. Ein erheblicher Teil muss auch deponiert werden.

3. Alternative Nutzung von Stahlwerksschlacken

Die Suche nach alternativen Nutzungsmöglichkeiten ist nicht neu, wurde aber in letzter Zeit durch sich ändernde Rahmenbedingungen für den Einsatz von Stahlwerksschlacken im Straßenbau und der Diskussion über hohe CO_2-Emmissionen in der Zementindustrie intensiviert.
Ein Einsatz als Kompositmaterial im Zement wird bislang, zumindest in Europa nicht praktiziert, da davon ausgegangen wird, dass selbst nach der Aufmahlung Stahlwerksschlacken weitgehend inert sind und der Aufwand für die Mahlung erheblich erscheint [2], [3]. Des Weiteren besteht die Gefahr von Treibreaktionen aufgrund hoher Freikalk- und Periklasgehalten in den Schlacken. In China wird die Zumahlung allerdings praktiziert, wenn auch nur in geringer Menge und in Kombination mit anderen Kompositmaterialien (z.B. Hüttensand) [4].
Vielversprechender erschienen Ansätze, um die flüssige Schlacke unter Zugabe von Al_2O_3 in ein klinkerähnliches Material mit C4AF als Hauptphase [5] oder in Kombination mit den Korrekturkomponenten Kalk und Bauxit in ein reaktives Schlackenglas, ähnlich dem Hüttensand, umzuwandeln [6]. Leider wurde keine der Ansätze in die Praxis überführt.

4. Entwicklung von Verfahren zur Nutzung von Stahlwerksschlacken als reaktive Zement- und Betonkomponente

Seit mehr als 8 Jahren arbeitet das F.A. Finger Institut (FIB) der Bauhaus-Universität Weimar gemeinsam mit der Loesche GmbH Düsseldorf an verschiedenen Forschungsprojekten, die das übergeordnete Ziel verfolgen, Stahlwerksschlacken in ein reaktives Material mit eigenständigen Erhärtungspotential umzuwandeln. Nachfolgend sollen die wesentlichen Ergebnisse dieser Forschungsaktivitäten vorgestellt werden.

4.1 Verklinkerung von LD-Schlacken
4.1.1 Ausgangspunkt

LD-Schlacken enthalten aufgrund ihres Entstehungsprozesses bei der Stahlerzeugung noch größere Mengen an Eisen, die zum geringeren Teil metallisch, zum größeren Teil aber oxidisch gebunden sind. Die Rückgewinnung dieser Eisenbestandteile für die Stahlproduktion ist sowohl ökonomisch wie auch bezüglich des Nachhaltigkeitsgedankens äußerst sinnvoll. Allerdings kann das oxidisch gebundene Eisen nicht durch einfache

physikalische Trennverfahren separiert werden. In dem von der Loesche GmbH und der Bauhaus-Universität Weimar entwickelten thermochemischen Verfahren wird in reduzierender Atmosphäre das zunächst fest in Mineralphasen gebundene Eisen in eine elementare, metallische Form überführt. Dies ermöglicht die Abtrennung dieses Eisens und die Rückführung in den Prozess der Stahlherstellung. Durch die Überführung des Eisens in seine elementare Form wird die chemische Zusammensetzung der Restschmelze so geändert, dass sich in vielen Fällen ganz ohne die Zugabe von Korrekturkomponenten der optimale Bildungsbereich für Zement-Klinkerphasen (Kalkstandard im Bereich 90 bis 105) einstellt. Nach der Abkühlung der Schmelze ergibt sich ein portlandzementklinkerähnliches Material mit Alitgehalten bis zu 70 M.-%.
Die Verklinkerung der Stahlwerksschlacke ist somit Teil eines Gesamtprozesses der in drei wesentliche Teilprozesse unterteilt werden kann (Abb. 1):

1.) Modifikation Schlacke:
Reduktion der Schlacke, Elementarisierung der Eisenbestandteilung, Rückgewinn von ca. 85 – 90 M.-% Fe

2.) Verfestigung der mineralischen Restschmelze:
Kontrollierte Kühlung, Bildung des „Stahlklinkers“, Energierückgewinnung

3.) Mahlung:
Abtrennung des metallischen Resteisens (ca. 10 M.-%), Generierung von Oberfläche für die spätere Hydratation des Klinkers

Abb. 1: Verfahrens-Konzept zur Gewinnung von reaktiven Zementkomponenten und Rückgewinnung der Metallinhalte durch eine reduktive-thermische Nachbehandlung von Stahlwerksschlacken

In den folgenden Ausführungen soll ausschließlich auf den Prozess der Klinkerbildung und auf die Leistungsfähigkeit von Zementen, die mit aufgemahlenen Stahlwerksklinker hergestellt wurden, eingegangen werden. Der thermochemische Prozess wurde dabei im halbtechnischen Maßstab in einem Lichtbogenofen bei Temperaturen von 1700 bis

1800 °C durchgeführt. Die Verklinkerung wurde dabei erfolgreich mit LD-Schlacken sehr unterschiedlicher Herkunft durchgeführt.

4.1.2 Stoffliche Wandlung der LD-Schlacke während des Prozesses

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Schlacken und das Ergebnis der Modifikation, ist in Tabelle 1 exemplarisch auf Basis einer Versuchsreihe dargestellt.
Im Vergleich zur unbehandelten Ausgangsschlacke ist bei der thermisch behandelten Schlacke die erfolgreiche Abtrennung des metallischen Eisens anhand des Fe_2O_3-Gehaltes* deutlich zu erkennen. Durch diese Abtrennung wurde der Kalkstandard der Schmelze von 70,1 auf 104,3 angehoben, so dass die Voraussetzung für eine erfolgreiche Verklinkerung des Materials gegeben war.

Tab. 1: Chemische Zusammensetzung (RFA) der LD-Schlacke im Ausgangszustand und nach der Modifizierung

	LD-Ausgangs-schlacke	Klinker aus LD-Schlacke
SiO_2	13,9 M.-%	19,6 M.-%
Al_2O_3	1,7 M.-%	2,7 M.-%
Fe_2O_3*	28,8 M.-%	2,7 M.-%
CaO	42,7 M.-%	62,3 M.-%
MgO	3,3 M.-%	3,4 M.-%
MnO	5,2 M.-%	3,9 M.-%
P_2O_5	1,1 M.-%	1,1 M.-%
CaO_{frei}	4,2 M.-%	2,1 M.-%
KSt	70,1	104,3
SM	0,5	3,6
TM	0,1	1,0

* Im Rahmen der RFA-Untersuchungen ist keine Aufteilung in metallisches Fe, FeO und Fe_2O_3 möglich. Gesamtes Eisen wurde rein rechnerisch als Fe_2O_3 erfasst, ohne dass dies den realen Vorkommen in der Schlacke entsprechen würde.

Durch die Reduktion der Schlacke, die Abtrennung des metallischen Eisens und die nachfolgende Abkühlung ergab sich ein klinkerähnlicher Phasenbestand (Abb. 2). Die in der ursprünglichen LD-Schlacke vorhandenen eisenhaltigen nichtreaktiven Phasen wie Srebrodolskit, Wüstit und Magnetit verschwanden ganz oder wurden stark zurückgedrängt, wohingegen insbesondere die aus dem Portlandzementklinker bekannte Hauptklinkerphase Alit (C_3S) in Mengenanteilen von bis zu 70 M.-% gebildet wurde.

Abb. 2: Phasenbestand der LD-Schlacke vor und nach der Modifikation

4.1.3 Ausprägung der Alitphase

Sowohl die rasterelektronenmikroskopischen wie auch die lichtmikroskopischen Untersuchungen der modifizierten LD-Schlacken zeigten sehr kompakte, bis in den Millimeterbereich hineinreichende große Alitkristalle (Abb. 3). Sie unterscheiden sich sowohl in ihrer Größe wie auch in ihrer Ausprägung deutlich von denen üblicher Portlandzementklinker (Abb. 4).

Abbildung 3: Lichtmikroskopie Anschliff der modifizierten LDS, Gefüge nach 20 s Strukturätzung in 0,5 %iger Salpetersäure

Abb. 4: Lichtmikroskopischer Anschliff von einem Industrieklinker, Gefüge nach 20 s Strukturätzung in 0,5 %iger Salpetersäure

An den Rändern der Alitkristalle zeigten sich, trotz sehr langsamer Kühlung, keinerlei Rückbildungsprozesse zu Belit und Freikalk. Zum Vergleich sind auf Abbildung 4 bei dem Portlandzementklinker aus industrieller Produktion trotz aufwendiger Schnellkühlung an einigen Alitkristallen deutliche Resorptionserscheinungen an den Rändern zu erkennen.
Die Stabilität der modifizierten Stahlwerksschlacken war zunächst nicht nachvollziehbar. Im Laufe der Bearbeitung ergaben sich jedoch eindeutige Hinweise darauf, dass die Stabilisierung aus dem Einbau von zweiwertigen MnO in die Alitstruktur resultiert. Die Einbaumenge des MnO in die Alitphase beträgt 2 – 3 M.-%, was als sehr hoch einzustufen ist. Unter oxidierenden Bedingungen wird Mangan in dreiwertiger Form i. d. R. als Eisensubstitut in die Aluminatferritphasen des Klinkers eingebaut. Unter den hier vorliegenden reduzierenden Schmelzbedingungen kann das dann vorliegende Mn^{2+} als Calciumsubstitut auch in die Alitphasen eingebaut werden. Besonders deutlich wird der Einfluss des Mangans, wenn die flüssige Stahlwerksschlacke zu stark reduziert wird und das MnO wie das FeO ebenfalls elementarisiert wird. Dann zerfällt die modifizierte Schlacke in kürzester Zeit aufgrund der Resorption des Alits in Belit und Freikalk (Abb. 5).

Abb. 5: REM-Aufnahme einer während der Modifizierung zu stark reduzierten LDS

4.1.4 Zementtechnische Ergebnisse

Zur Einschätzung der Reaktivität der verklinkerten Stahlwerksschlacke erfolgten Festigkeitsuntersuchungen gemäß DIN EN 196 an Normmörtelprismen nach 2, 7 und 28 Tagen. Hierzu wurden die LDS Ausgangsschlacke und die modifizierte LDS in einer Labormühle auf 4000 Blaine aufgemahlen und im Verhältnis 70 % Zement/ 30 % LDS mit einem CEM I 42,5 R zu Kompositzementen vermischt. Zum Vergleich wurde auch ein Mischzement mit 30 % Quarzmehl (QM) in die Untersuchungen einbezogen. Auf Abbildung 6 sind die Ergebnisse der Druckfestigkeitsuntersuchungen dargestellt.
#

Abb. 6: Druckfestigkeitsentwicklung von CEM I 42,5 R (Referenz) im Vergleich zu verschiedenen Mischzementen (70 % CEM I 42,5 R/ 30 % Zumahlstoff), QM – Quarzmehl, LDS – LD-Schlacke Ausgangszustand, KW – modifizierte LDS)

Die Ergebnisse zeigen, dass die nicht modifzierte LDS nur eine sehr geringe Reaktivität zeigt, die nur unwesentlich über dem inerten Quarzmehl liegt. Hingegen zeigt die modifizierte Schlacke eine hohe Reaktivität, so dass der entsprechende Mischzement (KW) im Vergleich zum Referenzzement CEM I 42,5 R nach 7 und 28 Tagen Hydratation eine vergleichbare Druckfestigkeit zeigt. Wie bei allen Kompositmaterialien erfolgt die Erhärtung allerdings verlangsamt, so dass die Frühfestigkeit des CEM I 42,5 R nicht erreicht werden kann. Weitere Untersuchungen, bei denen die modifzierten Schlacken auf einer Loesche-Technikumsmühle gemahlen wurden, konnten die Ergebnisse bestätigen und teilweise sogar noch übertreffen.
Das erläuterte Verfahren der Verklinkerung von Stahlwerksschlacken bringt somit im halbtechnischen Maßstab ein hochwertiges Kompositmaterial hervor, was sowohl in Zementen wie auch als Zusatzstoff im beton eingesetzt werden kann.

4.2 Feinstmahlung von LD-Schlacken
4.2.1 Ausgangspunkt

Auch ohne die im Abschnitt 4.1 dargestellte Modifizierung der Schlacken enthalten LD-Schlacken bereits im Ausgangszustand Klinkermineralanteile zwischen 10 und 40 M.-%. Dennoch zeigen diese Schlacken im üblichen Feinheitsbereich kaum hydraulische Reaktivität. Bislang wurde davon ausgegangen, dass aufgrund der thermischen Genese generell eine Aktivierung dieser Phasen ausgeschlossen ist [7].
In den gemeinsamen Untersuchungen des FIB und der Fa. Loesche GmbH wurde intensiv der Frage nachgegangen, ob der in den LD-Schlacken vorhandene Belit nicht doch aktivierbar ist und die Schlacke nach einer entsprechenden Aktivierung auch ohne thermochemische Wandlung ein Erhärtungspotential aufweisen kann.

4.2.2 Phasenzusammensetzung von LD-Schlacken

Im Rahmen des Untersuchungsprogramms wurden eine Vielzahl von LD-Schlacken analysiert. Um den Phasenbestand dieser Schlacken zu diskutieren, sind in Tabelle 2 exemplarisch die Phasenzusammensetzungen von drei dieser Schlacken aufgeführt. Erkennbar ist, dass alle drei Schlacken neben den eisenhaltigen Phasen und dem freien Kalk (der sich teilweise schon in Calciumcarbonat und Calciumhydroxid umgesetzt hatte) auch silikatische Klinkerphasen aufweisen. Dabei ist Alit (C_3S) nur in untergeordneter Menge in den Schlacken anzutreffen. Hingegen konnte Belit in teilweise erheblicher Menge nachgewiesen werden, wobei die hier ausgewählten Schlacken den gesamten angetroffenen Bereich widerspiegeln (Belit: LDS A – mittlerer Bereich, LDS B – Minimum, LDS C – Maximum). Neben den erläuterten Phasen wurde in den meisten Schlacken ein nicht unerheblicher röntgenamorpher Anteil detektiert, auf den an anderer Stelle detailliert eingegangen werden soll.
Ein erster Versuch, bei der die LDS A in einer Scheibenschwingmühle auf 3500 Blaine aufgemahlen wurde und dann in einem Mischzement mit 70 M.-% CEM I 42,5 R bezüglich ihres Reaktivitätsbeitrags bei der Erhärtung bewertet wurde, schien die Angaben aus der Literatur zu bestätigen (Abb. 7). Gegenüber einem Mischzement mit gemahlenen Quarzsand konnte kein veränderter Verlauf der Druckfestigkeitsentwicklung festgestellt werden, so dass die aufgemahlene LDS A als inert einzustufen war.

Tab. 2: Phasenzusammensetzung (Rietveld-XRD) von verschiedenen LD-Schlacken

	LDS A	LDS B	LDS C
Alit – C_3S	1,9	3,0	2,1
Belit – C_2S	15,4	5,8	40,9
Brownmillerit – C_4AF	1,9	5,2	6,6
Wüstit - Mg-Ca-Mn-**Fe**-Oxid	7,7	8,2	7,5
Magnetit – Fe_3O_4	3,3	2,8	1,6
Srebrodolskit – $Ca_2Fe_2O_5$	18,9	15,1	26,6
Freikalk - CaO	2,0	6,2	10,2
Portlandit – $Ca(OH)_2$	3,9	4,7	0,5
Calcit – $CaCO_3$	3,0	0,3	0,4
röntgenamorph	42,0	48,7	3,6

Abb. 7: Druckfestigkeitsentwicklung von CEM I 42,5 R (Referenz) im Vergleich zu verschiedenen Mischzementen (70 % CEM I 42,5 R/ 30 % Zumahlstoff), QS-gemahlener Quarzsand, LDS 3500 – auf 3500 Blaine auf einer Labormühle gemahlene LDS A

4.2.3 Feinstmahlung von LD-Schlacken

In den weiteren Untersuchungen wurden die LD-Schlacken umfangreich mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Dabei zeigte sich, dass der Belit stets dicht von eisenhaltigen Mineralphasen wie Wüstit umgeben ist, die ihn vollständig gegenüber dem Anmachwasser abschirmen, so dass er nicht hydratisieren kann (Abb. 8). Diese Abschirmung kann durch eine konventionelle Aufbereitung, bei der eine Aufmahlung auf ca. 3000 cm²/g erfolgt, nicht ausreichend aufgehoben werden (siehe Abb. 7).

Abb. 8: Abschirmung der Belitkristalle durch eisenhaltige Phasen (z.B. Mg-W = Magnesiumwüstit oder SR = Srebrodolskit) in unzureichend aufbereiteter LD-Schlacke

Die Basisidee war nun, diese Hydratationsbarriere durch eine höhere Aufmahlung der LD-Schlacken aufzuheben. Die prinzipielle Eignung einer Feinstmahlung zur Aktivierung von LD-Schlacken sollte dabei in orientierenden Versuchen mit der LDS A nachgewiesen werden. Dabei wurde die LDS A in einem Arbeitsschritt auf einer Loesche-Technikumsmühle auf fünf verschiedene Endfeinheiten im Bereich zwischen 5800 und 10600 cm^2/g gebracht. Nachfolgend wurde die Reaktivität der Stahlwerksschlacke in Abhängigkeit der Mahlfeinheit bewertet. Die Bewertung erfolgte in Mischzementen mit 30,0 M.-% gemahlener LD-Schlacke und 70,0 M.-% Portlandzement CEM I 42,5 R. Zum Vergleich wurde ein Mischzement mit 30,0 M.-% inertem Quarzmehl mit untersucht. Die Feinheiten der LD-Schlacken wurden in Blaine angegeben. Dem Autor ist bewusst, dass die angegebenen Werte fehlerbehaftet sein können, da das Blaineverfahren für hohe Feinheiten keine exakten Werte mehr liefert. Die angegebenen Werte haben somit lediglich orientierenden Charakter.
Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsmessungen an Normenmörteln nach DIN EN 196 sind auf Abbildung 9 dargestellt. Es wird deutlich, dass die späteren Festigkeiten (28 d, 56 d) der schlackenhaltigen Mischzemente stark von der Feinheit der Schlacken beeinflusst werden. Nach 28 Tagen Hydratation kommen die Mischzemente sehr nahe an den Mörtel mit reinem Portlandzement heran. So ergibt sich bei 10600 Blaine LDS-Feinheit nach 56 Tagen nur noch ein Unterschied zum Portlandzement von ca. 4 N/mm^2. Der Unterschied zum Mischzement mit inertem Quarzmehl beträgt in diesem Fall bereits + 15 N/mm^2. Dies zeigt, dass durch die Feinstmahlung das enorme Reaktionspotential der Stahlwerkschlacken wachgerufen werden kann. Im frühen Hydratationsalter von 2 Tagen liefert die LDS allerdings unabhängig von ihrer Feinheit keinen Reaktionsbeitrag. Aktive Beiträge zur Festigkeitsentwicklung sind erst ab einer Hydratationsdauer von 7 Tagen erkennbar.

Abb. 9: Druckfestigkeitsentwicklung von CEM I 42,5 R (Referenz) im Vergleich zu verschiedenen Mischzementen (70 % CEM I 42,5 R/ 30 % Zumahlstoff), QS-gemahlener Quarzsand, LDS A mit verschiedenen Mahlfeinheiten

Die Ursache für diese unerwartete Reaktivität der LD-Schlacken ist in der Freilegung der Belitoberflächen durch die vorgenommene Feinstmahlung zu finden. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass durch die Aufbereitung die Abschirmung der Belitkristalle aufgehoben wurde (Abb. 10). Durch die Art der Aufbereitung in einer Loeschemühle wurden zusätzlich Risse in die Belitkristalle induziert, wodurch die Reaktionsfläche zusätzlich erhöht wurde.

Abb. 10: Freilegung von Belitkristallen und Rissinduktion durch Loesche-Feinstmahlung

Bislang war es aus ökonomischen Gründen nicht möglich, Bindemittelkomponenten mit sehr hohen Feinheiten > 6000 Blaine in Massenzementen einzusetzen. Die Fa. Loesche

GmbH hat nunmehr ein Verfahren entwickelt, bei dem hohe Feinheiten mit vergleichsweise niedrigen Energieaufwand erzeugt werden können (z.B. 96 kWh/t für Hüttensand mit 10000 Blaine) [8]. Somit wird es zukünftig möglich sein, Feinstmaterialien in weitaus mehr Applikationen einzusetzen, als dies bisher der Fall ist.

4.2.4 Unterschiedliche Reaktionspotentiale der LD-Schlacken

In weiteren Untersuchungen zur Feinstmahlung anderer LD-Schlacken wurden erhebliche Unterschiede im Reaktionspotential festgestellt. Einige Schlacken, wie die LDS B (Tab. 2) ließen sich auch durch eine Feinstmahlung nicht aktivieren. Bei anderen Schlacken, wie der Schlacke LDS C aus Tabelle 2 waren bereits Feinheiten von 5000 Blaine ausreichend, um das Erhärtungspotential der Schlacke zu aktivieren. Hier muss angemerkt werden, dass die LDS C aufgrund des hohen Freikalkgehaltes ab einem Anteil von 50 M.-% im Mischzement zu erheblichen Treiberscheinungen führte.
Maßgeblich für die beobachteten Unterschiede in der Reaktivität sind in erster Linie die Belitgehalte der LDS. Dabei ist nachvollziehbar, dass höhere Belitgehalte auch höhere Erhärtungspotentiale nach sich ziehen. Die Untersuchungen ergaben jedoch auch, dass der aktivierbare Belitgehalt keinesfalls „gottgegeben“ ist, sondern dass er durch ein sinnvolles Handling der flüssigen Schlacken maßgeblich beeinflusst werden kann.
An dieser Stelle soll auf den amorphen Anteil aus Tabelle 2 zurückgekommen werden. Die REM-Untersuchungen zeigten für alle untersuchten Schlacken, dass es sich bei der röntgenamorphen Phase nicht um eine Glasphase handelt, sondern um ein kryptokristallines Gebilde mit klar erkennbarer Struktur (Abb. 11). Mit Hilfe der EDX konnte nachgewiesen werden, dass die röntgenamorphe Phase einen extrem kleinteiligen Belit darstellt. Aufgrund der äußerst geringen Kristallitgröße dieses Belits wird er in der Röntgenbeugung als amorphe Phase wahrgenommen. Somit kann die Summe aus der kristallinen Belitphase und der röntgenamorphen Belitphase als Gesamtbelit aufgefasst werden, der sich nur in der Kristallitgröße unterscheidet. In der Summe weisen somit alle drei LD Schlacken ähnliche Gesamtgehalte zwischen ca. 45 und 57 M.-% Belit (C_2S) auf, der sich aus einem grobkristallinen Teil und einem röntgenamorphen, kryptokristallinen Teil zusammensetzt.
Zunächst wurde angenommen, dass der röntgenamorphe Anteil an Belit aufgrund seiner Feinheit zu einer höheren Reaktivität der LD Schlacken führen müsste. Diese Meinung musste im Laufe der Bearbeitung der Thematik jedoch korrigiert werden. Die Größe des röntgenamorphen Belits ist so gering (kryptokristallin), dass nur ein sehr geringer der entsprechenden Oberflächen durch die Feinstmahlung freigelegt werden kann. Selbst in sehr kleinen Partikeln bleibt die ursprüngliche Anordnung – kryptokristalliner Belit umgeben von eisenhaltigen Phasen - erhalten. Die unterschiedliche Auswirkung der Feinstmahlung auf die verschiedenen Belitausprägungen ist gut auf Abbildung 12 zu erkennen. Während der „normal Belit“ großflächig freigelegt wird, verbleibt auch nach der Feinstmahlung, der röntgenamorphe Belit (Kurzbezeichnung AP wie amorphe Phase) in seiner ursprünglichen Anordnung. Die hellen Zwischenräume bestehen aus eisenhaltigen Phasen (z.B. Wüstit oder auch Srebrodolskit (SR)), die den röntgenamorphen, kryptokristallinen Belit auch nach der Aufbereitung vollständig umgeben und an der Reaktion hindern.
Innerhalb des Projektes wurde nachgewiesen, dass sich das Verhältnis von grobkristallinen, aktivierbaren Belit und kryptokristallinen Belit (nicht aktivierbar) durch die Kühlbedingungen entscheidend beeinflussen lässt. Aus einer schnelleren Kühlung resultieren dabei höhere röntgenamorphe Belitanteile, so dass zur Ausprägung größerer Belitkristalle möglichst langsam gekühlt werden sollte.

Abb. 11: Kryptokristalliner, röntgenamorpher Belit und grobkristalliner Belit in LD-Schlacke

Abb. 12: Kryptokristalliner Belit (weiterhin abgeschirmt) und grobkristalliner Belit (freigelegt) nach Feinstmahlung

Zum Gesamtprozess gehört somit nicht nur die eigentliche Feinstmahlung, sondern bereits vorher die Ausarbeitung eines geeigneten Abkühlregimes und ggf. die Konditionierung der Schlacke zur Reduzierung des Freikalkgehaltes. Nach der Mahlung erfolgt darüber hinaus die Eisenabscheidung und die Aufhebung der Erhärtungsverzögerung.

5. Fazit und Ausblick

Mit den beiden Verfahren „Verklinkerung von LDS“ und „Feinstmahlung von LDS“ wurden durch das FIB der Bauhaus Universität Weimar gemeinsam mit der Loesche GmbH erfolgreich Lösungen für eine hochwertige Nutzung von LD-Schlacken als reaktives Zementsubstitut oder Betonzusatzstoff erarbeitet. Beide Verfahren sind Bestandteil von mehrstufigen Gesamtprozessen, die im nächsten Schritt in die Praxis überführt werden sollen und dabei einen weiteren Optimierungsprozess durchlaufen werden.
Darüber hinaus soll zukünftig auch intensiv an der Modifizierung der Elektroofenschlacke gearbeitet werden. Dabei wird eine Verglasung des Materials im Mittelpunkt der Entwicklungsarbeiten stehen.

Quellen

[1] G. Hammond, C. Jones, Inventory of Carbon & Energy (ICE) V2.0, University of Bath (2011), available from www.bath.ac.uk/mech-eng/sert/embodied/)

[2] H. Kollo, Untersuchungen zur Frage der zementtechnologischen Eignung einer LD Konverterschlacke als latent-hydraulischer Zumahlstoff, Dissertation, München (1985)

[3] D. Adolfsson, et al., Cementitious phases in ladle slags, Steel Research 82 (2011) 4, 398-403

[4] H. v. Ende, K. Grebe, W. Jäger, Die Herstellung von Zement aus Eisenhüttenschlacken, Stahl und Eisen (1967) 5, 246-255

[5] Patent EP 1370501 (B1), Verfahren zur oxidierenden Behandlung von Stahlwerks-schlacken zur Herstellung von Zementmaterialien, Lafarge [FR], Veröffentlichungstag: 06.12.2006

[6] GB 13590-92 (Volksrepublik China), Steel and iron slag cement (1992)

[7] Yi Huang, et.al., An overview of utilization of steel slag, Procedia Environmental Science 16 (2012), 791-801

[8] H. Wulfert, W. Ruhkamp, A. Bätz, P. Erwerth, Loesche method for manufacturing ultra-fine blast furnace slag, Sonderheft der Loesche GmbH anlässlich des Loesche Symposiums 2017 in Düsseldorf

Ansprechpartner:

Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig horst-michael.ludwig@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99423 Weimar

Harald S. Müller, Zorana Djuric and Michael Haist

Modelling freeze-thaw damage of concrete based on spatially resolved measurements of frost-induced moisture transport

1 Introduction

One of the most relevant environmental exposures for concrete structures in moderate climate zones such as northern Europe is the frost attack. Frost damage occurs when several unfavourable conditions are met at the same time. These conditions include numerous freeze-thaw cycles at low temperatures in combination with a sufficient water influx to the building element and an insufficient frost resistance of the concrete. This is well known from the intensive research carried out on the frost behaviour of concrete in the past decades. However, even though the knowledge about the governing mechanisms has tremendously increased, some key aspects related to their time-development are not yet sufficiently understood.

Modelling the frost degradation process as a function of time and exposure is extremely difficult, and so far no generally accepted model allowing to predict the degradation and spalling behaviour is available [1]. The deterioration of concrete caused by freeze-thaw action is directly linked to a crack formation within the concrete microstructure, the reasons for which, however, are controversially discussed in the literature. A common explanation for this deterioration process is that the expansion of water during the freezing process (approx. 9 vol.-%) within the confined pore system of the concrete will lead to microcracking unless sufficient expansion space is provided [2, 3]. The pores themselves, however, only provide sufficient expansion space if their water content, expressed by the degree of water saturation S, is below a defined critical value – the so-called critical degree of saturation S_{crit} [4]. When exceeding this critical saturation level, the freezing and expanding water causes a rising pressure in the pores which can lead to large tensile stresses in the surrounding hardened cement paste, giving rise to an internal cracking and thus to a progressive degradation of the concrete [5]. Recently, other authors argued, that the growth of pressure due to ice-formation in the confined pore space will eventually be limited, as from the phase diagram of water it can be seen, that subjected to pressure the phase transition temperature is shifted to lower values [6]. As a consequence, it is argued that the rupture of a pore does not result from the ice formation itself, but rather from a continued increase of the ion concentration in the non-frozen pore water, which forms a thin boundary layer between the bulk ice and the hardened cement paste phases. This increasing ion concentration will lead to a continued reduction of the freezing temperature and in due turn will exert an ionic pressure on the surrounding cement paste phases. Independent of this controversy, both theories rely on the fact, that damage to the concrete will only occur unless a critical threshold value of the pore saturation S_{crit} is exceeded.

Fagerlund closely investigated the critical degree of saturation S_{crit} and found that for S_{crit} between 70 % and 90 % (i. e. between 70 % and 90 % of the total pore volume is filled with water, depending on the concrete), damage will occur in the concrete within just one freeze-thaw cycle [4]. Before this background, Fagerlund defined the following failure criterion in the case of frost exposure:

$$S(t_{\text{failure}}) \geq S_{crit} \text{ for } T \leq T_{\text{freezing}} \quad (1)$$

In order to predict the time of damage initiation t_{failure} and damage propagation z_{crack} due to frost attack, it is thus essential to develop models describing the temporal evolvement of the degree of water saturation of the pore system S(t,z) as a function of time t and distance from the bedewed surface z.

Looking to the results of standardized freeze-thaw tests it can be seen, that the water absorption process is strongly accelerated and increased when the concrete is exposed to a cyclic freezing and thawing action [7]. Powers and Helmuth concluded, that this acceleration results from a redistribution of water from smaller gel pores to larger capillary pores during freezing, followed by a renewed water uptake of the gel pores during the thawing process [8]. Setzer picked up on this point with his so-called Micro-Ice-Lens-Model, which coherently explains the involved processes based on thermodynamic considerations [5, 9]. Neither work, however, allows to quantify the effect of the involved processes on the speed and on the overall water absorption during freezing and thawing. Jacobsen carried out macroscopic testing and determined the additional water uptake due to cyclic freezing and thawing to be in the range of 0.0003 kg/m² to 0.2 kg/m² per frost cycle [10]. Further, he presented a model based on d'Arcys law in order to quantify the frost induced suction process, thus explaining the frost suction as a permeation process. Despite this very interesting approach, a calibration of this model until now was very difficult as time and depth resolved data on the progression of the water front and the damage zone were missing. This also becomes obvious when merely considering the bandwidth of values for frost suction given above.

Against this background within the paper at hand the results of an experimental study are presented, which investigated the water transport behaviour in hardened cement paste at different water/cement ratios and different temperature exposures (i.e. frost), both in situ as well as ex situ during a freeze-thaw attack using Nuclear Magnetic Resonance (NMR) techniques. Based on the quantified measurement of the water uptake under various temperature scenarios, a coherent model for the temporal evolvement of the degree of saturation S(t,z) is developed. This constitutes the basis for the development of a reliable physically based frost damage model.

2 Experimental procedure

2.1 NMR set-up

For the non-destructive moisture measurement on freezing and thawing hardened cement paste, NMR methods were applied similarly to [11]. Herefore, a BRUKER minispec mq10 NMR Analyzer apparatus was used and equipped additionally with a gradient coil system that is needed for spatially resolved moisture measurements. The field strength of the B_0-field was 0.235 Tesla and was realized by a permanent magnet system. In the apparatus, a shielded glass Dewar tube (inner diameter 12 mm) with high vacuum was installed. This serves as insulation against the internal temperature of 35 °C of the magnets. To quantify the relationship between the NMR signal intensity and the moisture content in the sample, the free induction decay (FID) was measured. This is the easiest method to quantify the moisture content of the entire sample. The spatially resolved moisture distribution was measured with a single point imaging (SPI) sequence using gradient steps [12]. A detailed description of the experimental set-up and measurement sequence can be found in [12, 13].

2.2 Calibration

As introduced before, the degree of saturation S plays an important role in view of the freeze-thaw attack. In this research S was defined as follows:

$$S = \frac{v_w}{v_p} = \frac{(m_{act} - m_{105°C}) / \rho_w}{(m_{150bar} - m_{105°C}) / \rho_w} \tag{2}$$

In Eq. (2) v_w is the total water volume (evaporable at 105°C) [cm³]; v_p is the total volume of the pores [cm³]; m_{act} denotes the mass of the sample at the time of the examination [g]; $m_{105\,°C}$ is the mass of the sample after drying at 105 °C [g]; m_{150bar} represents the mass of the sample after evacuation and subsequent complete saturation with water at 150 bar pressure [g]; and ρ_w is the density of water [g/cm³] (also see [4]).

Based on Eq. 2 the NMR signal (i.e. the electric signal intensity) was converted into a degree of saturation as follows: In a first step, in order to confirm whether a proportional dependency existed between the measured NMR signal intensity (in the time domain considered for the intended investigation) and the water saturation, samples with different water/cement ratios and saturation levels were carefully prepared and examined. For this, evacuated samples were first saturated in water subjected to an isotropic pressure of 150 bar, weighed and dried slowly afterwards. During the drying process, the samples were weighed repeatedly and the intensity of the NMR signal given by the entire sample was measured (analysed by the FID method), allowing a direct correlation between the NMR signal intensity and the water content of the sample at the specific drying state. From this data and by using the final mass loss obtained after continuous drying at 105 °C – corresponding to the total mass of water stored in the pore system, which can be converted into the porosity –, the values of the saturation degree could be determined (see Eq. 2).

Fig. 1: Gravimetrical degree of saturation S in relation to the intensity I of the NMR signal at echo times of 37 µs, 52 µs, 102 µs and 202 µs, respectively, for four identical hardened cement paste samples with w/c = 0.4 (left). Spatially resolved signal intensity $I_{S=1}$ measured on fully saturated hardened cement paste samples with different water/cement ratios at an echo time of 60 µs. The number of measured samples which were taken for the averaging and the related standard deviation (SD) are given in brackets (right)

Fig. 1 (left) shows the dependency of the signal at times of 37 µs, 52 µs, 102 µs and 202 µs of the ^{1}H relaxation process (called encoding time; physical concept of the NMR method see [12]), respectively, exemplary for four hardened cement paste samples (called calibration samples Cal1, Cal2, Cal3, Cal4) with a water/cement ratio of w/c = 0.4. As can be seen from Fig. 1 (left), the signal intensity I increases linearly with the

degree of saturation within the range of S = 0.65 to S = 1.0 (S determined gravimetrically using Eq. 2). This dependency permits the direct calibration of the spatially resolved NMR signal intensity (measured by the SPI method; see [13]) into the distribution of the degree of saturation in the sample (see Eq. 3):

$$S_{NMR}(z) = \frac{I(z)}{I_{S=1}(z)} \tag{3}$$

where $S_{NMR}(z)$ denotes the degree of saturation identified by the NMR method, I(z) is the spatially resolved signal intensity in the sample and $I_{S=1}(z)$ is the spatially resolved signal intensity over the fully saturated sample measured on equivalent samples. The parameter z is the coordinate of the position within the axis of the cylindrical paste specimen, which has a length of 20 mm and a diameter of 10 mm. The value z = 0 gives the position in the center of the specimen, while z = +10 mm and z = -10 mm are the coordinates at both ends of the specimen, respectively.

In addition to the examination of the NMR signal intensity of entirely saturated samples, the distribution of the water content and the NMR signal intensity, respectively, were analysed. Fig. 1 (right) shows the results obtained from the SPI measurements carried out on the hardened cement paste samples with water/cement ratios of w/c = 0.4, 0.5 and 0.6 which were saturated in water at 150 bar pressure (S = 1). Each curve is generated by averaging the spatially resolved NMR signal intensity $I_{S=1}$ of several samples.

As can be seen from Fig. 1 (right) a spatial resolution of 1.33 mm (between adjacent data points) could be achieved in the experiments, being a good compromise between measurement duration and accuracy. Investigations showed that the resolution could be increased, however, this would have resulted in a significantly increased measurement duration. The transition from air to the sample results in a sudden increase in signal intensity (see Fig. 1, right, for z ≈ -10 and + 10 mm). Further, it can be seen that the signal intensity decreases strongly with decreasing water/cement ratio. This may be attributed to the decreasing porosity and thus to the decreasing water content in the sample and the modified NMR relaxation behaviour. As the measurement set-up shows a higher sensitivity in the centre of the measurement coil (z = 0) than in the border areas leading to an allegedly higher water content in the centre of the samples (which however had a homogeneous water distribution), the measurement signal was corrected for this gradient in sensitivity in all tests using measurements on a standardized silicone oil sample (for details see [13]).

2.3 Sample preparation

The experimental investigations of the water transport during the frost attack were performed on non-air-entrained and air-entrained hardened cement paste samples, respectively, with various water/cement ratios ranging between 0.35 and 0.70 at an age greater than 6 months. In the paper at hand, only selected results for w/c = 0.35 and 0.40 obtained on non-air-entrained pastes will be presented. For the cement a Portland white cement CEM I 42.5 R was used. The cement paste was mixed in a mixer according to the standard EN 196-1 and cylindrical containers were filled, sealed and rotated during the hydration process in order to prevent sedimentation and bleeding. From these specimens small cylindrical samples were extracted with a diameter of 1 cm and a length of 2 cm by core drilling. To ensure a unidirectional water uptake the circumference of the samples was sealed with epoxy resin in combination with glass fibres. Details on the investigated cement and on the sample preparation technique can be found in [13].

2.4 Freeze-thaw testing

Two different freeze-thaw testing procedures were applied in this study. The majority of the investigations was based on the regulations of the CIF-Test as described in [14] which was adapted to the size of the used samples. The related testing program was subdivided into two sections:

- Capillary pre-saturation: Samples were exposed to demineralized water for three days from one end face.
- Cyclic freezing and thawing exposure: After the capillary pre-saturation the samples were exposed to the frost attack with various minimum temperatures (here shown: -10°C) and 46 freeze-thaw cycles (FTC).

The test specimens were placed in small containers with demineralized water, ensuring that the bottom was immersed in water. The circumference and the top of the samples was thermally insulated using polystyrene-foam. For the simulation of the freeze-thaw cycles the containers were put into a liquid cooling bath of an insulated CIF-freezer (see [14]), guaranteeing a unidirectional freeze-thaw attack from the bottom. Each freeze-thaw cycle took 12 hours and consisted of a 3 hour cooling phase from 20 °C to -10 °C, a holding phase for 3 hours at -10 °C, 3 hours thawing and finally 3 hours holding at 20 °C. This resulted in a planned cooling and thawing rate of 10 K/h, being approx. 10-100 times faster than observed in reality. The measurement of the moisture profile was carried out before and after the capillary suction process and during phases of const. temperature during frost exposure. In order to compare the frost suction process to the capillary suction process, additional samples were kept in water at a temperature of 20 °C. Also on these samples NMR measurements were carried out in order to determine the reference values.

In addition to this test set-up, a smaller series of tests was carried out, in which the freezing and thawing was performed directly in the NMR instrument using a cooling rod which was inserted into a water droplet on the top of the sample, and the entire set-up consisting of sample, water droplet and cooling bar being inserted in the NMR instrument. This set-up allowed for an in situ monitoring of the transport processes during the cooling, holding and thawing phase. A detailed description of this set-up and the corresponding results can be found elsewhere [13].

3 Experimental results

3.1 Capillary suction behaviour

The result of the time dependent and spatially resolved water uptake during the capillary suction (without frost exposure) is presented in Fig. 2 (left). Here the water exposed surface is located at the top, i.e. at a position of approx. z = 7 mm and the centre of the sample is at z = 0 mm. Due to fringe effects of the NMR data, the first approx. 2 mm of the boundary zone and the edges of the samples, respectively, are ignored and not shown.

As can be seen from Fig. 2, the gradual water uptake could be closely followed with a longitudinal resolution of 1.14 mm. Before starting the capillary suction test, the samples were stored at 20 °C and 60 % RH until reaching the hygral equilibrium state (RH = relative humidity of the ambient environment; see Fig. 2, left). At this time the measurement shows a homogeneous distribution of moisture throughout the sample with a saturation degree of approx. S = 0.7.

After exposing the surface (z = 7 mm) to water, the degree of saturation increases in the first millimetres of the sample. The first profile after water exposure was measured after three days of capillary suction. Here, the degree of saturation rose up to S = 0.9 in the top 5 mm. The NMR measurements were performed after 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 17, 18, 19, 20, 21, 24, 25 and 26 days of capillary suction. In the course of the water uptake, two effects were observed: First, the degree of saturation is slowly increasing in the vicinity of the exposed surface up to S = 1.0. Second, the water front is propagating slowly into the sample. After 26 days of capillary water uptake, the water front reaches the bottom of the sample with a maximum degree of saturation of approx. S = 0.95. The exceedance of S = 1 observed for some samples (see Fig. 2, left) could be explained by the conversion process of the NMR signal intensity I into a saturation value S_{NMR}. As pointed out before, this conversion relies on the comparison of the measured signal intensity I with the intensity of a different sample of defined saturation, however, eventually slightly different porosity (resulting from material scatter).

Fig. 2: Saturation profiles over the longitudinal axis z of hardened cement paste cylinders with a water/cement ratio of w/c = 0.4 exposed to capillary suction (left) and freeze-thaw exposure (right); results are mean values from 4 experiments each; SPI with 70 µs echo time; measurements on non-frosted samples (cap. suction) were carried out immediately after the corresponding tests on frosted samples; in both diagramms each curve with open symbol corresponds to 1 day of suction, where for FTC-curves this translates to two freeze-thaw cycles

3.2 Frost suction behaviour

The longitudinally resolved increase of the saturation degree in the sample in dependence of the freeze-thaw cycles is shown in Fig. 2 (right). The resolution was identical to the one obtained in the capillary suction test. Here again the exposed surface is located at about z = 7 mm and the centre of the sample is at z = 0 mm. The homogenous distribution of moisture before the beginning of the test with a saturation degree of about S = 0.7 is also given in Fig. 2 (right) and compares well to the distribution obtained on a different sample in Fig. 2 (left). After three days of capillary suction the saturation degree reached a value of S = 1.0 in the first millimeters of the exposed surface. Thereafter the freeze-thaw attack started. The NMR measurements were performed after 2, 4, 6, 8, 14, 16, 18, 20, 22, 28, 30, 32, 34, 44 and 46 FTC.

As can be seen, the cyclic exposure provokes an increase of the saturation of the sample which significantly outweighs the one from the pure capillary suction at each measurement point of the sample. Hereby the duration to perform two FTC corresponds to 1 day. Furthermore, the water transport process in the longitudinal direction of the sample is accelerated. It is notable, that the saturation degree of S = 1.0 is reached after only 2 FTC and even exceeded. This is explained by the dilatation of the freezing water in the pores and the related microcracking. As, due to their size, the cracks are filled with water immediately, they are detected by the NMR method as an increase in signal intensity. By using the signal intensity $I_{s=1}$ (z) of a totally saturated but uncracked sample as a reference (see Eq. 3), the calculated increase in S_{NMR} beyond 1.0 is a good measure for detecting the volume of microcracks formed due to the freeze-thaw attack.

Fig. 3: Degree of saturation of samples subjected to capillary suction compared to frost suction for w/c-ratios of 0.35 and 0.40; samples with w/c = 0.40 subjected to cap. suction were additionally exposed to frost suction after a cap. suction period of 65 days resulting in an additional increase in the degree of hydration

Fig. 3 shows the development of the moisture content of identical samples exposed to pure capillary suction compared to frost suction expressed by the total saturation degree of the entire sample measured by determining the mean value of all SPI measurements. As can be seen, the freeze-thaw exposure significantly accelerates the water uptake. Corresponding to their lower porosity, the samples with w/c = 0.35 show a significantly reduced water uptake. By dividing the value of S_{NMR} for frosted samples by the corresponding value of non-frosted samples it can be seen, that the acceleration of the water uptake process due to frost compared to pure capillary suction is significant and additionally increases with increasing degree of damage (not shown here). Within one series on samples with w/c = 0.4 capillary suction was measured for 65 days until reaching an equilibrium state. Only then, the samples were exposed to a freeze-thaw loading. As can be seen in Fig. 3, due to the freeze-thaw loading a significant increase and acceleration in water uptake can be observed, which in the opinion of the authors can be directly translated into the volume of microcracks formed.

Fig. 4: Effect of the minimum temperature T_{min} of the applied FTC onto the degree of saturation of the hardened cement paste samples (w/c = 0.4) for different numbers of cycles compared to pure capillary suction performed at 20 °C (left); signal intensity of saturated cement paste (w/c = 0.4) samples in damaged and non-damaged zones as measured in in-situ freeze-thaw tests (right): a drop in normalized signal intensity indicates a phase transition of pore water

Additional tests were carried out in order to quantify the effect of the minimum frost temperature T_{min} on the speed of the frost suction process. As can be seen from Fig. 4 (left), for T_{min} above approx. -5 °C cyclic freezing and thawing does not significantly alter the water absorption behaviour compared to pure capillary suction at 20 °C. With decreasing minimum temperature, however, a pronounced increase in saturation with increasing number of FTC can be observed. The results hereby clearly indicate, that changes in minimum temperature between approx. -5 °C and -10 °C are most relevant, whereas a further reduction of T_{min} below -10 °C does not seem to further accelerate the frost suction process for pure hardened cement paste.

Fig. 4 (right) further shows, that the freezing temperature of pore water is significantly altered by a previous microcracking of the hardened cement paste. Herefore saturated hardened cement paste samples with w/c = 0.4 were subjected to an in-situ freeze-thaw attack within the NMR instrument. Freezing of the pore water hereby goes along with a pronounced reduction of the decay time of the measured signal, thus leading to smaller signal intensities at the frozen state than at the non-frozen state for an equal encoding time. Combined with in-situ measurements of the temperature in the sample, the freezing temperature can be determined. From Fig. 4 (right) it becomes evident that in non-damaged areas of the sample, the majority of the pore water starts to freeze at approx. -5 °C. In contrast, damaged areas exhibit a drop in signal intensity at significantly higher temperatures, indicating a much higher likeliness for ice formation in the critical temperature span of 0 °C to -5 °C.

4 Modelling

The experimentally observed water uptake due to the combined capillary and frost induced suction can be well described by the subsequent diffusion-type approach:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(W(S) \cdot (1 + F_{MELP}) \cdot \frac{\partial S}{\partial x}\right) \tag{4}$$

Herein the parameter W(S) is the water transport coefficient depending on the saturation degree S according to [15]. F_{MELP} is a factor accounting for the accelerated water transport during a simultaneous freeze-thaw action (for details see [13]). For pure capillary suction F_{MELP} equals zero, whereas for freeze-thaw cycling at T_{min} = -10 °C, F_{MELP} = 1.5. The parameter x denotes the depth from the bedewed surface.

Fig. 5 Degree of saturation S as a function of the distance x from the sample surface in contact with water (dots) compared to model calculations according to Eq. 4 (lines) with the model parameters given in the graph for pure capillary suction at 20 °C (top) and frost suction (bottom)

The numerically obtained solution of this differential equation results in the function S(t,x). By means of the damage criterion $S(t,x) = S_{crit}$ it is now possible to determine the time t and the location x, respectively, when and where damage (cracking) occurs. Hereby it has to be kept in mind, that when the damage criterion S_{crit} is reached in a certain depth x of the sample, the damaged layer will be altered in its transport properties. Currently, this damage process is considered in the model by erasing the damaged layer, i.e. introducing a depth offset which corresponds to the thickness of the damaged layer (or layers). In the opinion of the authors, this approach is permissible, as the frost damage goes along with the formation of microcracks and thus pronounced pathways for water into the concrete. Cracking will thus lead to a very fast propagation of the water front into the hardened cement paste.

Fig. 5 shows a direct comparison between the obtained measurement results and the model predictions in the case of pure capillary suction (top) and frost suction (bottom) corresponding to the test boundary conditions described in Sec. 3 (i.e. FTC at T_{min} = -10 °C for mature samples (> 100 days) with w/c = 0.4. The corresponding model input parameters are detailed in the legend of the figure.

As can be seen, the model very accurately describes the capillary suction behaviour of the concrete. With regard to the frost suction, good agreement is obtained, however with a potential for improvement. This potential primarily results from the fact that currently it is unknown, to which degree the hardened cement paste is damaged for $S < 1$ and how this damage influences the water transport properties. Additional research to clarify this question is under way. More details and comparisons with test data may be found in [13].

5 Conclusions

The paper shows that by applying a specially developed NMR method the saturation behaviour of hardened cement paste exposed to frost can be detected and quantified with a high spatial resolution and accuracy. Building up on this data, the influence of both technological parameters of the concrete (water/cement ratio, porosity and pore structure, etc.) as well as environmental conditions (i. e. temperature, temperature gradients, etc.) on the saturation behaviour of hardened cement pastes is closely studied. In doing so, the freeze-thaw induced water transport behaviour could be quantified for the first time. Based on this experimental data, a model was developed that allows a depth resolved prediction of the degree of saturation of the cement paste depending on freeze-thaw-cycles with varying minimum temperature. Combining the obtained degree of saturation with the knowledge on the limit value of saturation leading to damage, the model is capable to predict the frost induced damage depending on time and location. Even though the model was validated for hardened cement paste only, it represents a physically sound approach to describe in principle for the first time the frost damage process in structural concrete. Certainly much experimental work is still necessary to adjust the new model to be applicable for structural concrete. Then, however, a performance based service life prediction for concrete subjected to frost attack is feasible. The major tools for this have been developed by this study.

References and Acknowledgements

[1] Fédération Internationale du Béton (Ed.): Model Code for Service Life Design 2006. fib Bulletin 34, Lausanne, Switzerland

[2] Powers, T.C.: A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete. J. of ACI (1945) 41, 245-272

[3] Helmuth, R. A.: Investigations of the Low Temperature Dynamic Mechanical Response of Hardened Cement Paste. Stanford Univ., Technical Report 154, 1972

[4] Fagerlund, G.: The critical degree of saturation method of assessing the freeze/thaw resistance of concrete. Materials and Structures (1977) 10, 58, 217-229

[5] Setzer, M.J.: Micro-Ice-Lens Formation in Porous Solid. J. of Colloid and Interface Science (2001) 243, 193-201

[6] Ioannidou, K.; del Gado, E.; Ulm, F.-J.; Pellenq, R.: Failure of cement hydrates: freeze-thaw and fracture. American Physical Society Meetings Abstracts, 2017

[7] Müller, H.S., Guse, U.: Zusammenfassender Bericht zum Verbundforschungsvorhaben „Übertragbarkeit von Frostlaborprüfungen auf Praxisverhältnisse“. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (Ed.), Berlin, Beuth, No. 577, 2010

[8] Powers, T. C.; Helmuth, R. A.: Theory of volume changes in HCP. Highw. Res. Board Proc. 32 (1953) 285-292

[9] Kruschwitz, J.: Instationärer Angriff auf nanostrukturierte Werkstoffe – eine Modellierung des Frostangriffs auf Beton. PhD thesis, Univ. Duisburg-Essen, Cuvillier, Germany, 2008

[10] Jacobsen, S.: Calculating liquid transport into high-performance concrete during wet freeze/thaw. Cement and Concrete Research 35 (2005) 2, 213-219

[11] Emid, S., Creyghton, J.: High-resolution NMR imaging in solids. Physical B & C 128 (1985) 1, 81-83

[12] Hardy, E.H.: NMR Methods for the Investigation of Structure and Transport, Springer, 2012

[13] Duric, Z.: Sättigungsverhalten und Schädigung von Zementstein bei Frostbeanspruchung. PhD-thesis, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Germany, 2017

[14] Setzer, M.J.: CIF-Test – Capillary suction, internal damage and freeze thaw test, Reference method and alternative methods A and B. Material and Structures (2001) 34, 9, 515-525

[15] Bažant, Z. P.; Najjar, L. J.: Nonlinear water diffusion in nonsaturated concrete. In: Materials and Structures 5 (1972) 1, 3-20

The authors thank the German Research Foundation (DFG) for funding the project under the grant no. MU1368/15-1.

Michael Raupach

Die neue Instandhaltungs-Richtlinie des DAfStb

1. Einleitung

Mit der Veröffentlichung der europäischen Normenreihe EN 1504 in den Jahren 2004 bis 2008 wurde in Deutschland eine Anpassung der bisherigen nationalen Regelungen für die Instandsetzung von Betonbauteilen im standsicherheitsrelevanten Bereich erforderlich. Im vorliegenden Entwurf der neuen Instandhaltungs-Richtlinie wurde neben der technischen Überarbeitung von Hinweisen zur Planung und Durchführung von Instandsetzungsmaßnahmen die bestehende Instandsetzungsrichtlinie des DAfStb (2001) [1] um Gesichtspunkte der Instandhaltung erweitert. Gegenüber [1] werden nunmehr auch die Aspekte Wartung, Inspektion und Verbesserung in Anlehnung an DIN 31051 [5] berücksichtigt. Zudem wurden Regelungen aus der ZTV-ING [13] sowie der ZTV-W [14] übernommen.
Der vorliegende Beitrag gibt einen Überblick über die Gliederung, die wesentlichen neuen Inhalte sowie über die sich ändernden baurechtlichen Randbedingungen (s. auch [1-3]).

2. Die neue Instandhaltungs-Richtlinie des DAfStb

Im Juni 2016 wurde das Gelbdruckverfahren für die neue Richtlinie des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton e. V. „Instandhaltung von Betonbauteilen“ eröffnet.
Die neue Instandhaltungs-Richtlinie umfasst die Festlegung der grundsätzlichen Vorgehensweise bei der Instandhaltung von Betonbauteilen und erweitert folglich die Aufgaben und erforderliche Qualifikation des Sachkundigen Planers, der im Rahmen der Planung und Umsetzung einer Instandhaltungsmaßnahme nach der Richtlinie einzuschalten ist.
Die Erarbeitung der Richtlinienteile erfolgte in fünf Arbeitskreisen des Technischen Ausschusses „Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen“ unter den angegebenen Obmannschaften:

- Arbeitskreis „RL-SIB Planung“ (Obmann: Raupach)
- Arbeitskreis „RL-SIB Mörtel“ (Obmann: Kühne)
- Arbeitskreis „RL-SIB Oberflächenschutzsysteme“ (Obmann: Wolff)
- Arbeitskreis „RL-SIB Rissfüllstoffe“ (Obfrau: Eßer)
- Arbeitskreis „RL-SIB Ausführung“ (Obmann: Bastert)
- Arbeitskreis „RL-SIB KKS“ (Obmann: Raupach)

Im Folgenden wird kurz auf einige zentrale Änderungen im Vergleich zur alten Instandsetzungsrichtlinie eingegangen. Der Entwurf der neuen Richtlinie beinhaltet die folgenden Teile:

- Teil 1: Planung der Instandhaltung,
- Teil 2: Merkmale von Produkten oder Systemen für die Instandsetzung und Regelungen für deren Verwendung zur Sicherstellung der Erfüllung der Grundanforderungen an Bauwerke oder Bauteile,
- Teil 3: Ausführung und Überwachung,
- Teil 4: Prüfverfahren,

- Teil 5: Nachweisverfahren zur Ermittlung der Restnutzungsdauer und der Bemessung von Schichtdicken für Betonersatz bei Karbonatisierung und Chlorideinwirkung (informativ).

3. Teil 1

Teil 1 der Instandhaltungs-Richtlinie wurde federführend im Arbeitskreis „RL SIB Planung“ erstellt.
Eine grundsätzliche Neuerung im Anwendungsbereich der Richtlinie (Abschnitt 1) ist die Erweiterung auf die Instandhaltung von Betonbauteilen. Da die zu planende (bemessende) Restnutzungsdauer einen wesentlichen Einfluss auf die Wahl eines geeigneten Instandhaltungskonzepts haben kann, ist diese in jedem Instandhaltungsplan anzugeben. So können beispielsweise bei einer kurzen, geplanten Restnutzungsdauer lediglich regelmäßige Inspektionen und Wartungen notwendig sein, wohingegen eine höhere Restnutzungsdauer zu aufwändigen Instandsetzungsmaßnahmen mit integrierten wartungs- und Inspektionszyklen führen kann (siehe Bild 1). Ergänzend zur Instandsetzung werden daher die Aspekte Wartung, Inspektion und Verbesserung in Anlehnung an DIN 31051 [5] einbezogen, die wesentlicher Bestandteil für den Erfolg der Maßnahmen über die geplante Nutzungsdauer sind.
Dementsprechend wird die neue Richtlinie auch den Titel „Instandhaltungs-Richtlinie“ erhalten. Die Richtlinie regelt dann die Instandhaltung für Bauwerke und Bauteile aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton nach Normen DIN EN 1992-1-1 [7], DIN EN 206 [8], DIN EN 13670 [9] sowie nach Normenreihe DIN 1045 [10] und deren Vorläufern.

Die Richtlinie setzt voraus, dass jede Instandhaltung standsicherheitsrelevant ist, sofern ein Sachkundiger Planer nicht mit schriftlicher Begründung darlegt, dass die Standsicherheit des Bauteils/Bauwerks innerhalb der geplanten Nutzungsdauer nicht beeinträchtigt wird.

Im Zuge der Erweiterung der Verantwortung und des Aufgabengebietes bei der Planung muss der Sachkundige Planer nach der neuen Richtlinie genauer spezifizierte Kenntnisse nachweisen können. Zur Vereinheitlichung der Inhalte für die Ausbildung zum Sachkundigen Planer ist ein Ausbildungsbeirat beim „Deutschen Institut für Prüfung und Überwachung e.V.“ (DPÜ) eingerichtet worden.

Das Kernstück des Teils 1 ist die Planung der Instandhaltung für ein Betonbauwerk oder –bauteil durch den Sachkundigen Planer. Durch eine sachkundige Planung der Instandhaltung wird sichergestellt, dass der vorhandene Abnutzungsvorrat zu jedem Zeitpunkt während der geplanten Nutzungsdauer größer oder gleich der Abnutzungsgrenze ist. Unter dem der DIN 31051 [1] entnommenen Begriff „Abnutzungsvorrat“ wird dabei der Abstand zwischen Ist-Zustand und Mindest-Sollzustand (Abnutzungsgrenze), den ein Bauteil hinsichtlich Standsicherheit und Gebrauchstauglichkeit aufgrund der Herstellung, Wartung, Instandsetzung oder Verbesserung aufweist, verstanden.
Zur sachkundigen Planung einer Instandhaltung gehören mindestens die folgenden Elemente:

Instandhaltung

Ermittlung Ist-Zustand

Festlegung Mindest-Sollzustand

Vergleich Ist-Zustand/Mindest-Sollzustand;
Prognose für die Restnutzungsdauer t_{Rest}

Instandhaltungskonzept/Instandhaltungsplan

Wartung/Inspektion

Erstellung Wartungs-/Inspektionskonzept

Erstellung Wartungs-/ Inspektionsplan

Ausführung Wartung/Inspektion

Instandsetzung*)

Erstellung Instandsetzungs-konzept

Erstellung Instandsetzungsplan

Ausführung Instandsetzungs-maßnahme

***) umfasst auch Maßnahmen zur Verbesserung**

Bild 1: Grundsätzliche Vorgehensweise bei der Planung und Ausführung von Instandhaltungs-maßnahmen

– Ermittlung, Darstellung und Beurteilung des Ist-Zustandes des Bauwerkes bzw. Bauteiles (z. B. Übereinstimmung mit Bestandsplänen, Vorgeschichte, Schädigungsgrad, Schädigungsausmaß, dauerhaftigkeitsrelevante Einwirkungen/statische Beanspruchung, Schadensursache, Prognose der weiteren Ist-Zustandsentwicklung);
– Festlegung zum Mindest-Sollzustand. Der Mindest-Sollzustand ergibt sich aus den Anforderungen an Standsicherheit, Gebrauchstauglichkeit, Verkehrssicherheit und Brandschutz in Abstimmung mit dem Auftraggeber und darf während der Restnutzungsdauer nicht unterschritten werden;
– Vergleich von Ist- und Mindest-Sollzustand, Prognose der Restnutzungsdauer;
– Erstellung eines Instandhaltungskonzeptes mit gegebenenfalls mehreren Varianten unter Berücksichtigung der Aspekte Wartung/Inspektion und Instandsetzung (inklusive Verbesserung), mit dem Ziel, technisch und wirtschaftlich begründete Lösungen anzubieten;
– Erstellung eines Instandhaltungsplanes. Ein Instandhaltungsplan impliziert einen Wartungs- und Inspektionsplan, nach Erfordernis auch einen Instandsetzungsplan.

Auf Basis des ermittelten Ist-Zustandes sowie der anstehenden bzw. voraussehbaren dauerhaftigkeitsrelevanten Einwirkungen (Expositionen) und statischen Belastungen ist eine Abschätzung der weiteren Zustandsentwicklung des Bauwerkes bzw. Bauteiles vorzunehmen. Unter Berücksichtigung des Ist-Zustandes ist gemeinsam mit dem Auf-

traggeber der Sollzustand des Betonbauwerkes/Betonbauteils festzulegen. Der Sollzustand (erforderlicher Abnutzungsvorrat) stellt dabei die Summe der verlangten Eigenschaften eines Bauwerks oder Bauteils zu einem bestimmten Zeitpunkt dar (z. B. nach Abschluss einer Instandsetzungsmaßnahme). Der Sollzustand ist integraler Bestandteil des Instandhaltungsplanes, dessen Erarbeitung auf Grundlage der vorgesehenen Nutzungsdauer des Bauwerks und der angestrebten Nutzungsdauer der ausgeführten Instandsetzungsmaßnahmen erfolgt. Diese Nutzungsdauern sind nach Abstimmung mit dem Auftraggeber im Instandhaltungsplan zu dokumentieren. Bei der Erstellung des Instandhaltungsplanes sind die Aspekte Wartung, Inspektion und, soweit erforderlich, Instandsetzung (gegebenenfalls inkl. Verbesserung) zu adressieren. Im Instandhaltungsplan sind Intervalle und Umfang der Wartung bzw. Inspektion sowie die zu überprüfenden Parameter/Eigenschaften/Zustände festzulegen.

Die konkrete Planung der Nutzungsdauer wird bei der Anwendung der Instandhaltungs-Richtlinie somit stärker in den Fokus gerückt. Die Methoden zur Ermittlung und Beurteilung des Ist-Zustandes wurden gegenüber der Richtlinienausgabe 2001 aktualisiert und durch aktuelle Prüfverfahren ergänzt. Zur Beurteilung der weiteren Zustandsentwicklung eines Betonbauteils, auch im Hinblick auf die Planung von Instandsetzungsmaßnahmen, sind im erforderlichen Maße

– die dauerhaftigkeitsrelevanten Einwirkungen (Expositionen) auf die zu betrachtenden Bauteile,
– die Beschaffenheit des Betons bzw. des Betonuntergrundes als Basis für Instandsetzungs-maßnahmen sowie
– die statischen Beanspruchungen der Bauteile

zu erfassen. Um diesen Grundsätzen gerecht zu werden, wurde u. a. die Expositionsklassensystematik aus DIN EN 1992-1-1 [7] und DIN 1045-2 [12] übernommen und instandsetzungsspezifisch erweitert. Dabei wurden sowohl die für eine Instandsetzungsmaßnahme relevanten äußeren Einwirkungen aus der Umgebung als auch die Einwirkungen aus dem Untergrund spezifiziert und systematisch über Klassen berücksichtigt (siehe Tabelle 2).

Seit geraumer Zeit bestand aus der Praxis der Wunsch, in die neue Richtlinie auch die Planung von Instandsetzungsmaßnahmen für geringerfeste Betonuntergründe aufzunehmen, da dieser Anwendungsfall in der Praxis häufiger vorkommt. Durch die Einführung der bereits in ZTV-W LB 219 [14] geregelten Altbetonklassen steht ein Werkzeug zur Abstimmung von Betonersatz auf den Untergrund und zur Klassifizierung von Betonersatz-Produkten zur Verfügung. Hierdurch sollen zukünftig Schäden infolge ungeeigneter Materialkombinationen (z. B. Elastizitätsmoduln) vermieden werden.

Wesentlicher Bestandteil der Instandhaltung ist die Instandsetzung. Das Ziel von Instandsetzungsmaßnahmen ist es Betonbauwerke oder –teile in einen standsicheren und gebrauchstauglichen Zustand für die im Rahmen des Instandhaltungsplans vorgesehenen Nutzungszeitraum zu versetzen. Notwendige Voraussetzungen hierfür sind
– der dauerhafte Ersatz von zerstörtem oder abgetragenem Beton durch Beton oder Mörtel (Betonersatz),
– die Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Betonbauteilen gegen das Eindringen von betonangreifenden oder korrosionsfördernden Stoffen oder gegen mechanische Einwirkungen auf oberflächennahe Bereiche,
– die Sicherstellung des Schutzes der Bewehrung vor Korrosion.

Tabelle 1: In der Instandhaltungs-Richtlinie geregelte Prinzipien und Verfahren zur Instandsetzung von Betonbauteilen

Prinzipien		Verfahren	
1.	**Schutz gegen das Eindringen von Stoffen**	1.1	Hydrophobierung
		1.3	Beschichtung
		1.4	Örtliche Abdeckung von Rissen (Bandagen)
		1.5	Füllen von Rissen oder Hohlräumen
2.	**Regulierung des Wasserhaushaltes des Betons**	2.1	Hydrophobierung
		2.3	Beschichtung
		2.6	Füllen von Rissen oder Hohlräumen [a]
3.	**Reprofilierung oder Querschnittsergänzung**	3.1	Kleinflächiger Handauftrag
		3.2	Betonieren oder Vergießen
		3.3	Spritzauftrag
		3.4	Auswechseln von Bauteilen
4.	**Verstärkung des Betontragwerks** [b]	4.3	Verstärkung durch geklebte Bewehrung
		4.4	Querschnittsergänzung durch Mörtel oder Beton
		4.5	Füllen von Rissen[c] oder Hohlräumen
		4.6	Druckloses Füllen durch Vergießen von vorbereiteten Rissen oder Hohlräumen
5.	**Erhöhung des physikalischen Widerstandes**	5.1	Beschichtung
		5.3	Mörtel- oder Betonauftrag
6.	**Erhöhung des Chemikalienwiderstandes**	6.1	Beschichtung
		6.3	Mörtel- oder Betonauftrag
7.	**Erhalt oder Wiederherstellung der Passivität**	7.1	Erhöhung der Betondeckung mit zusätzlichem Mörtel oder Beton
		7.2	Ersatz von schadstoffhaltigem oder karbonatisiertem Beton
		7.4	Realkalisierung von karbonatisiertem Beton durch Diffusion
		7.6	Füllen von Rissen oder Hohlräumen
		7.7	Beschichtung[a]
		7.8	Örtliche Abdeckung von Rissen (Bandagen)[a]
8.	**Erhöhung des elektrolytischen Widerstandes**	8.1	Hydrophobierung
		8.3	Beschichtung
10.	**Kathodischer Schutz**	10.1	Anlegen eines elektrischen Potentials

[a] Verfahren gegenüber DIN EN 1504-9 neu eingeführt
[b] auch zur Erhöhung der Tragfähigkeit gegenüber dem Ist-Zustand
[c] in der Regel zur Erhöhung der Bauteilsteifigkeit

Zu den Instandsetzungsmaßnahmen zählt auch das Füllen von Rissen und Hohlräumen zur Erhaltung oder Wiederherstellung von Tragfähigkeit, Gebrauchstauglichkeit und Dauerhaftigkeit.
Wichtig ist, dass bereits im Rahmen der Planungsaufgabe zur Überprüfung der Erreichung des Instandsetzungsziels durch die umgesetzte Instandsetzungsmaßnahme geeignete Überwachungs- und Prüfumfänge während und nach Abschluss der Ausführung festzulegen sind.
Bei Planung, Produkt/Systemauswahl und Ausführung von Instandsetzungsmaßnahmen sind die folgenden Grundsätze zur Erreichung der Instandsetzungsziele zu berücksichtigen. Erreichen der Instandsetzungsziele im Hinblick auf

a) den Korrosionsschutz von Beton und Bewehrung,
b) die Sicherstellung der Beständigkeit des Instandsetzungssystems,
c) Sicherstellung der Dauerhaftigkeit des Verbundes von Instandsetzungssystem und Untergrund über Adhäsion und/oder Verankerung.

Der Verbund zwischen Instandsetzungssystem und Untergrund muss durch Adhäsion, Schubverbund oder Verankerung bzw. Kombinationen der Einzelmechanismen hergestellt werden. Dieses Konzept wurde aus der ZTV-W LB 219 [14] übernommen. Bei Sicherstellung des Verbundes zwischen Instandsetzungssystem und Untergrund durch Adhäsion werden für Mörtel und Betone sowie Oberflächenschutzsysteme Mindestanforderungen an die Oberflächenzugfestigkeiten des Betonuntergrundes festgelegt. Zusätzlich zu Anforderungen an die Oberflächenzugfestigkeit sind für die Applikation der Instandsetzungsprodukte/-systeme konkrete Anforderungen an die Mindestrautiefe des Betonuntergrundes und oberflächennahe Bauteilfeuchte einzuhalten.

In Teil 1 werden die Instandsetzungsprinzipien und Verfahren in Anlehnung an DIN EN 1504-9 [11] beschrieben. Dabei wurden nur Prinzipien und Verfahren aus DIN EN 1504-9 berücksichtigt, mit denen in Deutschland ausreichende praktische Erfahrungen vorliegen. Die in der neuen Richtlinie geregelten Prinzipien und Verfahren für die Instandsetzung von Schäden durch Betonkorrosion (Prinzipien 1 bis 6) und Bewehrungskorrosion (Prinzipien 7 bis 10) sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Nummerierung aus DIN EN 1504-9 [11] wurde zur besseren Übertragbarkeit beibehalten.

Im Folgenden werden die einzelnen Prinzipien hinsichtlich ihrer grundsätzlichen Wirkungsweise beschrieben.

Prinzip 1 „Schutz gegen das Eindringen von Stoffen“:
Verhinderung des Eindringens von betonangreifenden, korrosionsfördernden Stoffen (z. B. weiches Wasser, sonstige Flüssigkeiten, Dampf, Gas, Chemikalien) oder des Angriffs durch Mikroorganismen. Das Prinzip ist zum Schutz von ungerissenem und gerissenem Beton anwendbar. Im Bereich von Trennrissen ist es auch anwendbar, um das Eindringen von Stoffen, insbesondere Flüssigkeiten durch Risse und Hohlräume in Bauteilen aus Beton zu verhindern.

Prinzip 2 „Regulierung des Wasserhaushaltes des Betons“:
Einstellen und Aufrechterhalten des Feuchtezustands des Betons innerhalb eines unkritischen Bereiches. Dazu ist es i. d. R. erforderlich, das Eindringen des Wassers in den ungerissenen oder gerissenen Beton zu reduzieren oder zu verhindern und gleichzeitig ein Austrag von Wasser aus dem Beton über die Dampfphase zu ermöglichen.

Die Geschwindigkeit von feuchteabhängigen Schädigungsprozessen im Beton soll dadurch auf ein unschädliches Maß reduziert werden.

Prinzip 3 „Reprofilierung oder Querschnittsergänzung“:
Wiederherstellung eines Betonbauteils hinsichtlich seiner vorgesehenen geometrischen Form und Funktion mit Betonersatz.

Prinzip 4 „Verstärkung des Betontragwerks“:
Erhöhung der Tragfähigkeit eines Betontragwerks gegenüber dem Soll- oder Ist-Zustand oder Erhöhung der Bauteilsteifigkeit gegenüber dem Ist-Zustand.

Prinzip 5 „Erhöhung des Widerstandes gegen physikalischen Angriff“:
Erhöhen des Widerstandes gegen physikalischen oder mechanischen Angriff durch Beschichtungen oder Betonersatz.

Prinzip 6 „Erhöhung des Widerstandes gegen chemischen Angriff“:
Erhöhen des Widerstandes gegen chemischen Angriff durch Beschichtungen, Betonersatz oder dauerhafte Bekleidungen.

Prinzip 7 „Erhalt oder Wiederherstellung der Passivität“:
Schaffung von chemischen Bedingungen, bei denen die Oberfläche der Bewehrung ihren passiven Zustand beibehält oder wieder in einen passiven Zustand versetzt wird. Die Korrosion der Bewehrung kommt dadurch praktisch zum Stillstand und der vorhandene Abrostungszustand bleibt unverändert bestehen.

Prinzip 8 „Erhöhung des Elektrolytwiderstandes“:
Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit des Betons zur Reduzierung des elektrolytischen Teilprozesses. Dazu muss der Wassergehalt des Betons begrenzt werden. Die Korrosionsgeschwindigkeit sinkt bei ausreichender Erhöhung des elektrolytischen Widerstandes des Betons auf ein unschädliches Maß.

Tabelle 2: Einwirkungen aus der Umgebung und dem Betonuntergrund

Klassenbezeichnung		Beschreibung der Umgebung	Beispiele (informativ)
1 Einwirkungen aus der Umgebung			
Expositionsklassen nach DIN EN 206-1 in Verbindung mit DIN 1045-2	X0	Für Beton ohne Bewehrung oder eingebettetes Metall: alle Umgebungsbedingungen, ausgenommen Frostangriff, Verschleiß oder chemischer Angriff	s. DIN EN 206 in Verbindung mit DIN 1045-2
	XC1...XC4	Bewehrungskorrosion infolge Karbonatisierung	
	XD1…XD3	Bewehrungskorrosion infolge Chlorid (außer Meerwasser)	
	XS1…XS3	Bewehrungskorrosion infolge Chlorid aus Meerwasser	
	XF1…XF4	Frostangriff ohne und mit Taumittel bzw. Meerwasser	
	XA1…XA3	Betonkorrosion durch chemischen Angriff	
	XM1…XM3	Betonkorrosion durch Verschleißbeanspruchung	
	W0…WA	Feuchtigkeitsklassen	
2 Einwirkungen aus dem Betonuntergrund			
XSTAT		Statisch mitwirkend	Reprofilierung von druckbeanspruchten Bauteilen; kraftschlüssiges Füllen von Rissen und Hohlräumen
XBW1		Rückseitige Durchfeuchtung (keine Durchströmung) oder erhöhte Restfeuchtigkeit	Bauteile mit Beanspruchung durch drückendes Wasser; junger Beton;
XBW2		Rückseitige Durchfeuchtung mit Durchströmung (flächig)	Bauteile mit Beanspruchung durch drückendes Wasser; Stampfbeton mit hoher Kapillarporosität
XCR		Risse	
w		mit Rissbreite w [a] in mm	

Δw LFR HFR CON	mit Rissbreitenänderung Δw in mm - zyklisch niedrigfrequent z. B. aus Temperatur, Wasserstandsänderung - zyklisch hochfrequent z. B. aus Verkehr - kontinuierliche Rissbreitenänderung, z. B. aus Schwinden, Setzungen	WU-Bauteil; Brücke; Bodenplatte; Rissbildung durch Stützensenkung
DY (dry)	mit Feuchtezustand "trocken": – Wasserzutritt nicht möglich. – Beeinflussung des Riss-/Hohlraumbereiches durch Wasser nicht feststellbar bzw. seit ausreichend langer Zeit ausschließbar	Innenbauteil;
DP (damp)	mit Feuchtezustand "feucht": – Farbtonveränderung im Riss- oder Hohlraumbereich durch Wasser, jedoch kein Wasseraustritt. – Anzeichen auf Wasseraustritt in der unmittelbar zurückliegenden Zeit (z. B. Aussinterungen, Kalkfahnen). – Riss oder Hohlraum erkennbar feucht oder matt-feucht (beurteilt an Trockenbohrkernen).	frei bewitterte Bauteile; erdberührte Bauteile
WT (wet)	mit Feuchtezustand "nass (drucklos gefüllt)": – Wasser in feinen Tröpfchen im Rissbereich erkennbar. – Wasser perlt aus dem Riss.	
WF (water-flow)	mit Feuchtezustand "fließendes Wasser (druckwasserführend)": – Zusammenhängender Wasserstrom tritt aus dem Riss aus.	WU-Bauteil;
XDYN	Dynamische Beanspruchung bei Applikation	Brücke unter Verkehr; gegebenenfalls Parkdeck

[a] aufgenommen und ausgewertet nach DBV-Merkblatt „Begrenzung der Rissbildung im Stahlbeton- und Spannbetonbau“

Prinzip 10 „Kathodischer Schutz":
Absenkung des Potenzials an der Bewehrung über ein Anodensystem, so dass die Korrosionsgeschwindigkeit der Bewehrung auf ein unschädliches Maß reduziert wird.

Für die Regelungen zum KKS wurden die Empfehlungen des DAfStb [15] in die Richtlinie übertragen. Bei kathodischen Korrosionsschutzmaßnahmen (KKS) sollen demnach zukünftig Titananodensysteme nach DIN EN ISO 12 696 [16] ohne weitere Nachweise verwendet werden können, sofern diese die Anforderungen nach NACE TM 0294 [17] erfüllen. Für den Einbettungsmörtel kann grundsätzlich Betonersatz nach Teil 2 der Instandhaltungs-Richtlinie verwendet werden, sofern dessen spezifischer elektrolytischer Widerstand bekannt und das Verhalten im Gesamtsystem nachgewiesen ist.

Im zuständigen DAfStb-Arbeitskreis „RL SIB Planung" wurden die planungsrelevanten Angaben zu den Prinzipien/Verfahren nach folgender Systematik ausgearbeitet:

a) Kurzbeschreibung des Verfahrens;
b) Anforderungen an die Stoffe (Verweis auf Teil 2 der Richtlinie);
c) Anforderungen an den Untergrund;
d) weitere Anforderungen aus der Sicht des Sachkundigen Planers (z. B. Größtkorn).

Jedes Verfahren wird zunächst für sich betrachtet vollständig mit den Punkten a) bis d) ausgearbeitet. Informationen, die in allgemeiner Form für mehrere Verfahren gelten, wurden vor die Klammer gezogen.

4. Teil 2

Der Teil 2 wurde im Wesentlichen von den Arbeitskreisen „RL SIB Mörtel", „RL SIB Oberflächenschutzsysteme" und „RL SIB Rissfüllstoffe" erarbeitet. Die Hauptziele bei der Überarbeitung bestanden in der Anpassung an den Stand der Technik, der Integration der Produkte nach DIN EN 1504 sowie der Ergänzung weiterer benötigter Merkmale.

Im Teil 2 der bisherigen Instandsetzungs-Richtlinie (2001) werden Bauprodukte/Systeme für die Instandsetzung, deren geforderte Eigenschaften sowie Prüfverfahren beschrieben, wie diese nachzuweisen sind. Als Verwendbarkeitsnachweis für diese Bauprodukte/Systeme wurden bis Mitte der 2000er-Jahre ausschließlich allgemeine bauaufsichtliche (abP) Prüfzeugnisse erteilt. Diese Situation änderte sich mit der amtlichen Bekanntmachung der europäisch harmonisierten Produktnormen der Reihe EN 1504 in den Jahren 2005 und 2006, die es national umzusetzen galt. Zur Behebung von Defiziten in den Teilen 2, 3, 5 und 7 der EN 1504 [18], [19], [20], [21] wurden Anpassungsregelungen erforderlich, damit die Verwendung der Produkte/Systeme im standsicherheitsrelevanten Bereich möglich wurde.
Oberflächenschutzsysteme, bestehend aus Produkten nach DIN EN 1504-2 (Oberflächenschutzprodukte) wurden durch die nationale „Restnorm" DIN V 18 026 [22] geregelt. Für die Systembezeichnung wird die OS-Systematik der Instandsetzungs-Richtlinie weiterverwendet. Für Rissfüllstoffe nach DIN EN 1504-5 [20] wurde der Nachweis der Resteigenschaften „dehnungsabhängige Dichtheit unter dynamischer Beanspruchung", „Erhärten unter dynamischer Beanspruchung" und „Korrosionsverhalten" in der nationalen Restnorm DIN V 18 028 [23] geregelt. Die Erarbeitung einer Anwendungsnorm bzw. einer Restnorm zu EN 1504-3 [19] (Betonersatz) und EN 1504-7 [21] (Korrosionsschutz der Bewehrung) ist nicht zustande gekommen. Daher bedurften

Instandsetzungsmörtel und -betone nach EN 1504-3 einer Verwendungszulassung bzw. konnten die „alten“ abP (allgemeine bauaufsichtliche Prüfzeugnisse) weitergenutzt werden. Alle Restregelungen führten durch Anbindung an das deutsche System des Übereinstimmungsnachweises zu einem Ü-Zeichen, das noch zusätzlich zur CE-Kennzeichnung aufzubringen war.

Seit dem EuGH-Urteil vom Oktober 2014 in der Rechtssache C-100/13 *„Freier Warenverkehr — Regelung eines Mitgliedstaats, nach der bestimmte Bauprodukte, die mit der Konformitätskennzeichnung „CE“ versehen sind, zusätzlichen nationalen Normen entsprechen müssen“* ist ein zusätzliches bauaufsichtliches Übereinstimmungszeichen, wie in den Bauregellisten verankert, für europäisch harmonisierte Bauprodukte nicht europarechtskonform [25]. Die bisher in den nationalen Restregelungen (DIN-Normen oder allgemeine bauaufsichtliche Zulassungen) zusätzlich geforderten nationalen Übereinstimmungsnachweise zu Bauprodukten nach europäisch harmonisierten Produktnormen sind daher in der neuen Instandhaltungs-Richtlinie weggefallen.

Als Reaktion auf das EuGH-Urteil und auf Druck der Kommissionsdienste wurde der gesamte deutsche bauordnungsrechtliche Rahmen (Musterbauordnung, Musterlisten der Technischen Baubestimmungen, Bauregellisten) überarbeitet. Gemäß Verordnung (EU) Nr. 305/2011, Bauproduktenverordnung (BauPVO) sind sieben Grundanforderungen für Bauwerke festgelegt. Die Mitgliedsstaaten sind gehalten, die für die Sicherstellung der Anforderungen an Bauwerke erforderlichen wesentlichen Merkmale und Leistungen, die erfüllt/erklärt werden müssen, festzulegen. Dieser Perspektivwechsel von Anforderungen an das Bauprodukt hin zu Bauwerksanforderungen wird mit der neuen Musterbauordnung (MBO) umgesetzt.

In Teil 2 des Entwurfs der neuen Instandhaltungs-Richtlinie wurde dieser Perspektivwechsel bereits berücksichtigt. Die Erfüllung der Anforderungen an das Bauwerk wird durch einen Satz von Merkmalen in Abhängigkeit der individuellen Umgebungsbedingungen des Bauwerkes sichergestellt. Darin werden auch alle wesentlichen Merkmale der harmonisierten Produktnormen z. B. aus DIN EN 1504-3 berücksichtigt.

Die neue Richtlinie wird somit als eine der ersten technischen Regeln nach diesem erzwungenen Paradigmenwechsel die wesentlichen Merkmale bauwerksbezogen und somit in Abhängigkeit von der Expositionsklasse und ohne einen bauordnungsrechtlich über die Anforderungen der Bauproduktenverordnung hinaus geforderten Nachweiszwang der Leistungsbeständigkeit festlegen. Der Lückenschluss zum Nachweis der zusätzlich zu den in der Produktnormenreihe EN 1504 national geforderten wesentlichen Merkmale ist zum Zeitpunkt der Beitragserstellung noch nicht abschließend geklärt. Enthalten die hEN nicht alle wesentlichen Leistungsmerkmale (wie dies z. B. bei DIN EN 1504-3 der Fall ist), könnte der Hersteller optional und auf freiwilliger Basis die fehlenden wesentlichen Merkmale über eine prüffähige Bescheinigung einer entsprechend Art. 30 BauPVO qualifizierten Stelle nachweisen. Das Deutsche Institut für Bautechnik (DIBt) bietet Produktherstellern die Erstellung entsprechender Gutachten in Deutschland an. Alternativ kann der Nachweis über eine Europäische Technische Bewertung (Leistungserklärung) erfolgen, andere Nachweise (z. B. rein projektbezogen) sind ebenfalls denkbar,

Wie bereits die bisherige Richtlinie, umfasst der Teil 2 der neuen Richtlinie die Produktgruppen Oberflächenschutzsysteme (Anhang A), Betonersatz (Anhang B) und Rissfüllstoffe (Anhang C).

Die Angaben zur Ausführung werden dahingehend überarbeitet, dass die zur Planung und Ausführung einer Instandsetzungsmaßnahme benötigten Informationen bereitgestellt werden (z. B. Größtkorn bei Betonersatz). Die Verweise auf die nationalen Restnormen DIN V 18 026 [22] und DIN V 18 028 [23] sind mit der neuen Richtlinienstruktur obsolet.

Die Oberflächenschutzsysteme OS 7, OS 9 und OS 13 entfallen, da diese nach Aussage der in den Gremien Beteiligten in der Praxis kaum Anwendung finden. Das Oberflächenschutzsystem OS10 entfällt ebenfalls, wobei die Variante mit polymerer Deckschicht in ein neues OS14 überführt wurde.

5. Teil 3

In dem DAfStb-Arbeitskreis „RL SIB Ausführung“ wurde der neue Teil 3 der Instandhaltungs-Richtlinie auf der Grundlage des alten Teils 3, Ausgabe 2001, vorbereitet.

Eine wesentliche Neuerung im Teil 3 ist die Aufnahme von Überwachungsklassen für die Instandsetzung mit entsprechenden Anforderungen an die Eignungsnachweise für Personal und Geräte sowie an die Eigen- und die Fremdüberwachung (siehe Tabelle 3). Die Systematik wurde der DIN 1045-3 [24] entlehnt. In die Überwachungsklasse 1 (ÜK-I 1) werden nicht standsicherheitsrelevante Instandsetzungen eingruppiert. ÜK-I 2 umfasst alle standsicherheitsrelevanten Instandsetzungen (ohne Verstärkungsmaßnahmen). ÜK-I 3 enthält mit Verstärkungsmaßnahmen besonders anspruchsvolle Instandsetzungsmaßnahmen. Zu den Überwachungsklassen werden Tabellen mit erforderlichen Prüfungen/Anforderungen/Häufigkeiten im Rahmen der Eigenüberwachung durch den Bauausführenden angegeben.

Tabelle 3: Überwachungsklassen für Instandhaltungsmaßnahmen (ÜK-I)

S	1	2	3	4
Z	**Gegenstand**	**ÜK-I 1**	**ÜK-I 2** [1)]	**ÜK-I 3** [1)]
1	Anwendungsbereich	Nicht standsicherheitsrelevante Instandhaltung	Standsicherheitsrelevante Instandhaltung	Verstärkung
2	Eignungsnachweise	Übliche Nachweise für Personal und Geräte gemäß 4.2 und 4.3		Besondere Nachweise für Personal und Geräte entsprechend den jeweils für die Verstärkungsmaßnahme gültigen Regelwerken
3	Beispiele	Maßnahmen im Zuge der **Wartung** und **Inspektion** **Instandsetzungsmaßnahmen** an Bauteilen der Expositions-	**Instandsetzungsmaßnahmen** an Bauteilen aller Expositionsklassen **außer X0**, insbesondere: – Tragfähigkeitsrelevanter Betoner-	Maßnahmen zum Verstärken von Bauteilen – mit geklebter Bewehrung gemäß DAfStb-Richtlinie „Verstärken von Be-

		klasse **X0** **Nacharbeiten** vor der Abnahme an Betonbauteilen der Überwachungs-klasse 1 (ÜK1) nach DIN EN 13 670 und DIN 1045-3, sofern keine Anforderungen an den Brandschutz betroffen sind	satz bis hinter die Bewehrung (z. B. Spritzbeton, Beton, PCC, SPCC) – Betonersatz bei durch Chlorid geschädigten oder kontaminierten Bauteilen – Beschichtungsmaßnahmen zum Schutz von Bauteilen der Expositionsklasse XD3 **Nacharbeiten** vor der Abnahme an Betonbauteilen der Überwachungsklassen 2 und 3 (ÜK2 und ÜK3) nach DIN EN 13 670 und DIN 1045-3 bzw. wenn Anforderungen an den Brandschutz betroffen sind	tonbauteilen mit geklebter Bewehrung“
[1)]	Bei Sonderverfahren (z. B. nachträglich eingemörtelte Bewehrung, Textilbeton, Kathodischer Korrosionsschutz (außer Systeme mit Titananoden)) gelten die Anforderungen in den allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassungen, bzw. den bauaufsichtlichen Zustimmungen im Einzelfall.			

Die in Teil 3 angegebenen Ausführungshinweise von Instandsetzungsmaßnahmen werden durch die Einführung von Überwachungsklassen mit zugehörigen Anforderungen an die durchzuführenden Prüfungen spezifiziert und damit konkretisiert.

6. Teil 4

In Teil 2 der Instandhaltungs-Richtlinie wurden – wie bereits oben beschrieben – einige zusätzliche wesentliche Merkmale aus Bauwerksanforderungen heraus notwendig. Diese sind auf nationaler Ebene festgelegt und werden mit geeigneten Prüfverfahren ermittelt, die in Teil 4 enthalten sind.

7. Teil 5

Um eine Instandsetzung zielführend zu planen, ist die vorgesehene Restnutzungsdauer zu berücksichtigen. Im informativen Teil 5 werden dem Sachkundigen Planer Bemessungswerkzeuge an die Hand gegeben, z. B. in Form von Nomogrammen, die ei-

nen entsprechenden Nachweis für die Fälle der karbonatisierungs- oder der chloridinduzierten Bewehrungskorrosion ermöglichen.

8. Fazit

Zusammenfassend sind gegenüber der Instandsetzungsrichtlinie, Ausgabe 2001, in dem aktuellen Entwurf der neuen Richtlinie folgende wesentliche Änderungen enthalten:

- Umbenennung und Erweiterung auf Instandhaltungs-Richtlinie;
- Einführung der Instandhaltungskomponenten Wartung, Inspektion, Instandsetzung und Verbesserung in Anlehnung an DIN 31051 [1];
- Festlegung der grundsätzlichen Vorgehensweise bei der Instandhaltung;
- Festlegung von Einwirkungen aus der Umgebung und dem Betonuntergrund unter Einbeziehung der Expositionsklassen aus DIN EN 206 [8]/ DIN 1045-2 [12];
- Einführung von Altbetonklassen in Anlehnung an ZTV-W LB 219 [14];
- Erweiterung und Präzisierung der Aufgaben und der erforderlichen Qualifikation des Sachkundigen Planers;
- Ergänzung und Modifizierung der Instandsetzungsprinzipien und Verfahren auf Basis DIN EN 1504-9 [11].
- Konkretisierung der Planungsgrundlagen: Restnutzungsdauer im Instandhaltungsplan und Anpassung der Instandsetzungssysteme an die Restnutzungsdauer;
- Entfall der bisherigen nationalen fremdüberwachten Produktdeklaration
- Einführung von Überwachungsklassen ÜK-I 1 bis ÜK-I 3 für Instandsetzungsmaßnahmen in den Teil 3 der neuen Richtlinie
- Einführung eines neuen, informativen Teil 5 mit Nachweisverfahren zur Ermittlung von Restnutzungsdauern und Schichtdicken von Betonersatzsystemen für karbonatisierungs- und chloridinduzierte Bewehrungskorrosion;

Mit den Ergänzungen und Änderungen wird die Richtlinie an die aktuellen europäischen und nationalen Entwicklungen und Regelungen im Betonbau angepasst. Gleichzeitig gewinnt die Planungsleistung erheblich an Bedeutung. Die Ausführung von Instandsetzungsmaßnahmen wird durch die Einführung von Überwachungsklassen mit zugehörigen Anforderungen an die durchzuführenden Prüfungen spezifiziert und damit konkretisiert.

9. Literatur

[1] Raupach, M. ; Bastert, H. ; Esser, A. ; Gehlen, C. ; Hintzen, W. ; Hohberg, I. ; Kühne, H.-C. ; Reichling, K. ; Westendarp, A. ; Wiens, U. ; Wolff, L.: *Das Bauwerk stellt die Anforderungen. Die neue Instandsetzungs-Richtlinie des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton Teil 2. In: Bauen im Bestand 39* (2016), Nr. 3, S. 51-55

[2] Raupach, M. ; Bastert, H. ; Esser, A. ; Gehlen, C. ; Hintzen, W. ; Hohberg, I. ; Kühne, C. ; Reichling, K. ; Westendarp, A. ; Wolff, L.: *Neue Regeln braucht das Land. Die neue Instandsetzungs-Richtlinie des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton Teil 1. In. Bauen im Bestand 39* (2016), Nr. 2, S. 16-18,21-23

[3] Raupach, M. ; Bastert, H. ; Esser, A. ; Gehlen, C. ; Hintzen, W. ; Hohberg, I. ; Kühne, C. ; Reichling, K. ; Westendarp, A. ; Wolff, L.: *Nichts hält ewig. Die neue Instandsetzungs-*

Richtlinie des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton Teil 3. In: Bauen im Bestand B+B 39 (2016), Nr. 4, S. 42-45 ISSN 2190-9504

[4] *Richtlinie für Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton* (DAfStb), Oktober 2001.

[5] DIN 31051:2012-09, *Grundlagen der Instandhaltung.*

[6] http://dafstb.de/akt_Positionspapier_korrosionsausloesender_Chloridgehalt.html

[7] DIN EN 1992-1-1, Eurocode 2: Bemessung und Konstruktion von Stahlbeton- und Spann-beton-tragwerken – Teil 1-1: Allgemeine Bemessungsregeln und Regeln für den Hochbau in Verbindung mit DIN EN 1992-1-1/NA, Nationaler Anhang – National festgelegte Parameter – Eurocode 2: Bemessung und Konstruktion von Stahlbeton- und Spannbetontragwerken – Teil 1-1: *Allgemeine Bemessungsregeln und Regeln für den Hochbau.*

[8] DIN EN 206-1:2001-07, *Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität*

[9] DIN EN 13670:2011-03, *Ausführung von Tragwerken aus Beton.*

[10] DIN 1045, *Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton*

[11] DIN EN 1504-9:2008-11, Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken - Definitionen, Anforderungen, Qualitätsüberwachung und Beurteilung der Konformität - Teil 9: *Allgemeine Grundsätze für die Anwendung von Produkten und Systemen*

[12] DIN 1045-2:2008-08, Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton - Teil 2: *Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität - Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1*

[13] ZTV-ING (2004) Z*usätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für Ingenieurbauten* (ZTV-ING). Bundesanstalt für Straßenwesen (bast).

[14] ZTV-W LB 219 (2004) Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen – Wasserbau (ZTV-W) für Schutz und Instandsetzung der Betonbauteile von Wasserbauwerken (Leistungsbereich 219). Bundesministerium für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen, Abteilung Eisenbahnen, Wasserstraßen.

[15] Empfehlung des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (DAfStb) zu den erforderlichen Nachweisen der Bauprodukte für den kathodischen Korrosionsschutz (KKS) im Betonbau; 2009-06, www.dafstb.de (Aktuelles).

[16] DIN EN ISO 12696:2012-05, Kathodischer Korrosionsschutz von Stahl in Beton (ISO 12696:2012)

[17] NACE TM 0294, Testing of Embeddable Impressed Current Anodes for Use in Cathodic Protection of Atmospherically Exposed Steel-Reinforced Concrete

[18] DIN EN 1504-2:2005-01, Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken - Definitionen, Anforderungen, Qualitätsüberwachung und Beurteilung der Konformität - Teil 2: Oberflächenschutzsysteme für Beton.

[19] DIN EN 1504-3:2006-03, Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken - Definitionen, Anforderungen, Qualitätsüberwachung und Beurteilung der Konformität - Teil 3: Statisch und nicht statisch relevante Instandsetzung.

[20] DIN EN 1504-5, Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken - Definitionen, Anforderungen, Qualitätsüberwachung und Beurteilung der Konformität - Teil 5: Injektion von Betonbauteilen.

[21] DIN EN 1504-7:2006-11, Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken - Definitionen, Anforderungen, Qualitätsüberwachung und Beurteilung der Konformität - Teil 7: Korrosionsschutz der Bewehrung.

[22] DIN V 18026:2006-06, Oberflächenschutzsysteme für Beton aus Produkten nach DIN EN 1504 2:2005-01.

[23] DIN V 18028:2006-06, Rissfüllstoffe nach DIN EN 1504-5:2005-03 mit besonderen Eigenschaften.
[24] DIN 1045-3:2012-03, Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton – Teil 3: Bauausführung - Anwendungsregeln zu DIN EN 13670.
[25] http://dafstb.de/akt_DAfStb-Fachkolloquium_EuGH-Urteil.html (abgerufen am 29.10.2015).

Ansprechpartner:
Univ.-Prof. Dr.-Ing. M. Raupach
RWTH Aachen University
Institut für Bauforschung
Schinkelstr. 3
52062 Aachen
raupach@ibac.rwth-aachen.de

Author Schneider, M.

Innovation and Technical Trends in Cement Production

1. Introduction

The cement industry is energy and capital-intensive and as a consequence any change in the production process needs time for careful implementation. Cement consumption globally has been characterised by a growth in volume for many years now. It's peak is at more than 4 billion tonnes per year. The forecast still expects some growth, which will however depend to a high degree on the market development in countries like China and India.

The biggest driver for technical development in current years is certainly the need to reduce CO_2 emissions. From the process side, energy efficiency measures are on the agenda of all cement producers. At the same time there is an on-going trend towards lower emissions based on the development of respective abatement technology.

2. CO_2 Abatement

One of the biggest challenges for the global cement industry is to reduce its CO_2 emissions. Various roadmaps are available, the most recent one is that of the International Energy Agency[1]. The roadmap underlines the rising population and urban developments and the corresponding demand for cement and concrete. On the other hand it makes reference to the 2°C scenario, which requires a significant reduction of global direct CO_2 emissions from cement manufacturing. The levers are to further improve energy efficiency, switch to alternative fuels (containing biomass), reduce the clinker cement to cement ratio and develop breakthrough technologies, which are essentially carbon capture. The overall scenario can be described as shown in figure 1.

Figure 1: Abatement scenarios for the global cement industry, based the International Energy Agency and the World Business for Sustainable Development

Energy efficiency has been of high importance for all cement producers globally. This is based on the significant cost of energy for cement production. For the time being, the dry process with pre-calcination technology is state of the art. ECRA's Technology Papers[2] have developed a future scenario which is based on BAT technology to be implemented globally. It highlights that the specific energy demand for clinker burning as a global weighed yearly average may decrease in 2050 from 3,150 to 3,250 MJ/tonne of clinker. This implies that some kilns have a higher efficiency and others a lower one. This pretty much depends on the raw material moisture, which requires a certain amount of energy for drying. Figure 2 shows the waste heat recovered from clinker manufacturing in Germany. Based on a study of all German cement works it concludes that most of the heat is already recovered from raw material drying and drying of limestone or slag as well as fuels. There is some excess heat still available that could be utilised, for example for further drying purposes or for waste heat recovery. Recovery boilers have been used in countries like Japan or China for many years, in particular to supplement electricity from the grid. The real point in the end is the electrical efficiency of energy recuperation and transforming it into electricity. Figure 3 shows that the various technologies like the organic ranking cycle, the Kalina process or water / steam boilers are very much dependent on the temperature at which they are operated.

Figure 2: Excess heat from cement kilns, study for the entire German cement industry

Figure 3: Electrical efficiency of different waste heat recovery systems

The overall energy performance of cement plants is known to be very high. In a dedicated study done by ECRA the energy performance has been shown to be in the range of 70 - 80 %. Depending on the current situation this figure might be even slightly higher. The energy demand and to some degree the energy performance depends on the kiln layout, the substitution rate of alternative fuels, and the raw material moisture. It is clear that a higher energy demand does not necessarily mean a lower energy efficiency. This can be can be illustrated by the fact that in some cases a higher energy demand, for example for raw material drying, still can go hand in hand with a very efficient utilisation of that energy resulting in a good energy efficiency.

The clinker cement ratio is still one of the main levers to reduce CO_2 emissions per tonne of cement. The clinker factor development in various regions across the globe clearly indicates the trend towards more main constituents in cement besides clinker. These constituents are blastfurnace slag, fly ash, limestone, pozzolans and calcined clay. The World Business Council for Sustainable Development in its GNR (getting the numbers right) project has given a good insight into the current status of clinker factors

around the world. The targets for the clinker factor in the various roadmaps is 65 – 70 % for 2030 and 60 – 65 % for 2050. This implies that future cement and concrete standards are crucial for the target achievement. It must be ensured that new cements with higher clinker efficiency are covered by the cement standard and qualified for their use in concrete.

Taking Europe as an example, the current cement standard 197-1 is going to be enlarged. The standard is under revision and new cements with three components will be covered. The three components are always – besides clinker – fly ash / pozzolans, slag or limestone. The new cements are covered in the standard as CEM II/C and CEM VI cements. It is expected that the standards will be published by the European Commission in its official journal sometime in 2020.

Fuel substitution is still one of the main contributors to lowering CO_2 emissions from clinker manufacturing. The reason is that most of the alternative fuels have a significant amount of biomass content (Figure 4). The figure shows the biomass content for selected alternative fuels. As an average, biomass content in alternative fuels is around 30 % with consequently lower CO_2 emissions.

Figure 4: Biomass content in various alternative fuels

Finally, breakthrough technologies definitively seem to be necessary to further close the gap towards CO_2 reduction. The European cement industry through ECRA has for many years now been working on a concept for carbon capture at cement kilns. While post-combustion capture and oxyfuel are the two options possible, the latter seems to be the most energy efficient one. Since energy demand is high for carbon capture, ECRA has decided to establish a demonstration plant with oxyfuel technology. This project will be carried out at two sites, namely the HeidelbergCement Colleferro plant in Italy and the LafargeHolcim plant in Retznei, Austria[3]. Initial positive examples show that clinker can be produced under oxyfuel conditions in good quality. In a trial, an oxyfuel clinker cooler attached to the HeidelbergCement plant in Hannover was able to cool typical clinker under full CO_2 atmosphere. Finally, the whole project depends on

significant financial input. While the cement industry is willing to contribute, external funding will still be necessary.

The remaining question is to what degree CO_2 can be stored or further be used, for example as fuel or feedstock for the chemical industry. The European chemical industry has worked out a scenario in which 400 million tons of CO_2 as a feedstock can potentially be used in its plants in Europe. This however requires a huge amount of renewable energy to convert CO_2 into other chemical products. In the end, renewable energy seems to be the major challenge in CO_2 utilisation. In most cases hydrogen is produced through water electrolysis, which then can react with CO_2 towards further hydrocarbons.

3. Environmental Performance

The cement industry has over the years always adapted its production processes to state-of-the-art technology. The BAT documents in Europe describe valuable technologies and the corresponding associated emission levels. Significant investment is now expected for NO_x abatement. Technology has further developed here and some countries require stricter emission limit values for NO_x emissions. From 2019 on an emission limit value of 200 milligrames per cubic meter as a daily average will be mandatory in Germany. Which technology is suitable for this depends on the kind of kiln. Precalciner kilns provide good opportunities for SNCR (selective non-catalytic reduction) technology since they have sufficient non-residence time and the right temperature conditions. SNCR technology reaches its limit when unreacted ammonia is released from the pre-heater and finally emitted. In these cases SCR (selective catalytic reduction) technology can provide good NO_x abatement potential and at the same time low NH_3 emissions. Test trials have been done over the last couple of years. Today SNCR and SCR are seen as state-of-the-art technology for NO_x abatement.

In cases where emissions of CO and volatile organic compounds (VOC) are too high, RTO (regenerative thermal oxidation) technology can be applied. It is also possible to combine SCR and RTO in a single device which will then lower NO_x, CO and VOC emissions significantly.

4. Digitisation

Digitisation is going to have an effect on all process industries and the respective value chains. Cement producers are therefore dedicating time and resources in order to pave the way for innovative data handling and final evaluation.

The process of cement production has already been digitised in many cases. This is due to the fact that most signals coming from the various probes in a cement plant are being much more reliably transferred and processed in the process control system. A major study will be published in autumn 2018 for the German cement industry, in which the status of Industry 4.0 in the German cement industry is examined. The question is to what degree cement plants are ready for further data mining or even sophisticated digital applications. Process industries like the cement industry are not seen as the most advanced industries, but a detailed look shows that quite few developments are taking place. This implies artificial intelligence for process control and corresponding maintenance purposes. Data evaluation with the purpose of analysing process parameters and optimising kiln and mill operation are also in progress. Artificial intelligence is also known for image recognition, which can be used for safety at work issues. Appropriate safety equipment can be recognised and onsite guidance can be given by means of virtual or artificial reality.

---

[1] IEA (Ed.): *Low-Carbon Transition in the Cement Industry: Technology Road map*. Paris, 2018. Available at: http://www.wbcsdcement.org/index.php/key-issues/climate-protection/technology-roadmap

[2] ECRA; CSI (Ed.): *Development of State of the Art-Techniques in Cement Manu facturing: Trying to Look Ahead; CSI/ECRA Technology Papers 2017*. Duessel dorf, Geneva, 2017. Available at: http://www.wbcsdcement.org/pdf/technology/CSI_ECRA_Technology_Papers_2017.pdf

[3] *Cement industry launches an industrial-scale carbon capture project*. ECRA Press Release, 29 January 2018. Available at: https://ecra-online.org/fileadmin/ecra/press_releases/Cement_Industry_Launches_Industrial- Scale_Carbon_Capture_Project.pdf

Author:
Dr. Martin Schneider martin.schneider@vdz-online.de
VDZ
Tannenstraße 2
40476 Düsseldorf

Justnes, H.

Concrete Reinforced with Aluminium Metal – Principles and Implications

1. Introduction

Cement is a key binder component of concrete production in the building industry. It is a complex hydraulic binder, made up of four main clinker components; alite (Ca_3SiO_5), belite (Ca_2SiO_4), tricalcium aluminate ($Ca_3Al_2O_6$) and ferrite (Ca_2AlFeO_5), which are milled together with gypsum to regulate setting time. In recent years, the production of cement has been identified as the third largest emitters of carbon dioxide (CO_2), accounting for approximately 5 to 8% of the total global anthropogenic emissions, with 60% coming from decomposition of limestone in the raw meal and 40% from fuel to reach clinkerization temperatures of 1450°C for a pure Portland clinker. Four main methods are currently in place to mitigate this challenge; i) switching from fossil fuels to alternative fuels, ii) increase efficiencies in factories, iii) implementation of supplementary cementitious materials (SCMs) replacing cement clinker [1] and iv) carbon capture and storage (CCS) [2]. Among which, clinker partially replaced by SCMs is the most promising on a short term [1], whereby significant reduction in CO_2 emission could be expected depending on how much emission is associated with the SCM (transport, calcination energy etc.). Replacing cement with SCM will also reduce the amount of raw meal needed per unit cement and increase the cement production volume of a cement plant. Most of the cement produced today has clinker replaced with SCMs with an average global clinker factor of 0.85 in 2003 [3], but higher clinker replacement with a greater variety of SCMs is expected in the near future. The potential SCMs of the future include combustion ashes, slag, calcined clay and limestone. Fly ash is commonly employed in current cements with replacement of 20% in Norway. Calcined clay or marl is a new and upcoming SCM due to its abundance as increased clinker replacement demands large volumes of available SCMs. Additionally, previous studies displayed that calcined marl is a potential SCM up to a replacement level of 50% in terms of equal 28 day strength according to Justnes [1], but generally it is limited to < 35% replacement if sufficient alkalinity is to be maintained to protect steel from corroding in the long run.

The most common reinforcement for structural concrete is rebars made of steel. At the same time the most common degradation mechanism of reinforced concrete is corrosion of the steel initiated by carbonation (i.e. CO_2 from the air diffuse in and lower the pH by neutralization) or by chlorides exceeding a critical limit in spite of maintained pH. Thus, there as a need for concrete reinforcement that will not corrode, but at the same time being composed of common chemical elements since a gross volume of 10^{10} m^3 concrete is produced annually world-wide. "Stainless steel" exists that will not corrode, but there is "not enough chromium in the world" to make a significant replacement feasible and it is rather pricy. Some efforts have been made to make rebars out of fibre reinforced plastic (FRP), but these tend to have a brittle failure unlike metals being ductile. Karlsson [4] made a review and evaluation of alternative concrete reinforcement. Naturally, aluminium was not a part of this evaluation since it will be

degraded by the high pH of regular concrete and can only function in a sufficiently low pH concrete. On the other hand, aluminium is a very common element in earth's crust.

The main durability design of concrete today is in relation to preventing the steel reinforcement from corroding. The major degradation mechanisms; chloride ingress and carbonation, does not jeopardize the integrity of the concrete binder itself. Steel needs the high pH of conventional concrete to be passive towards corrosion while aluminium metal will be corroded by high pH and develop hydrogen gas. Environmentally friendly concrete is often designed by either using blended cement where maximum 35% of the clinker is replaced by supplementary cementitious materials (SCMs) to secure the presence of calcium hydroxide over time that will buffer a pH of 12.5 passivating steel, or by replacing cement in concrete mixes with corresponding amounts of SCM. In order to secure long service life for steel reinforced concrete, low w/c is used for low permeability often leading to much higher strength than required. Low w/c can also create complications in the construction phase as lower workability is calling for use of super-plasticizing admixtures. Using more cement to attain low w/c can create higher temperature and subsequent thermal cracking risk generated by hydration heat as well as chemical shrinkage. The required compressive strength for the bulk of concrete today is still in the range of 25-30 MPa (B25).

The DARE2C concept is to make environmental friendly concrete with > 50% cement replacement by a combination of SCMs where some are so pozzolanic active that the pH is kept so low that the concrete can be reinforced with aluminium metal rods without formation of hydrogen gas. The w/c can then be so high that it is only determined by required compressive strength for construction. Then workability should not be a problem and neither hydration generated heat. Permeability is not important as aluminium metal is resilient to atmospheric CO_2 and chlorides (when alloyed with 5% Mg), and high initial permeability is in fact beneficial for the concrete to carbonate as fast as possible to reduce the carbon footprint further and lower the pH further for the long run. The concrete cover over the reinforcement can be made much thinner (20 mm) than today (50-70 mm) reducing weight and further improving the carbon footprint by using less concrete. Justnes [5] recently discussed the options of making a concrete with lower pH than usual ranging from large cement replacement (>50%) to calcium sulphoaluminate-belite cement systems with a smaller content of pozzolana.

2. Proof of the DARE2C concept

As a proof of concept, two paste mixes with w/c = 0.60 were made with 100% ordinary Portland cement and 50% calcined marl [6] replacing cement. These pastes were poured into a plastic cup and an aluminium plate placed in each of them as shown in Fig. 1. The paste of pure cement separated and after a few minutes hydrogen gas started to bubble vigorously along the aluminium plate as seen from the left side of Fig. 1, while for the mix with 50% calcined marl some water was added on top for better visualization, but only a few small bubbles were observed. After the pastes had hardened, the samples were split and the imprints of the front and back of the aluminium plates on the pastes are shown in Fig. 2. It is clearly much more cavities in the OPC sample next to the plate, while only a few small gas voids are seen on the interface for the paste with 50% calcined marl. One cannot rule out that the minor gas

voids are due to entrained air by the high shear mixer, and the only way to find out is to capture and measure the evolved hydrogen gas volume [7].

Reference paste (w/c = 0.60)

50/50 cement/calcined marl (w/c = 0.60)

Fig. 1. Aluminium plates inserted in pastes of different composition for gas observation.

Reference, split front

50% calcined marl, split front

Reference, split back

50% calcined marl, split back

Fig. 2. Interfaces between aluminium plate inserts and pastes after hardening showing the difference in cavities formed by hydrogen gas evolution.

3. Testing of concrete reinforced with aluminium bars
3.1. Binder formulation

The basic binder was made out of 45% low-alkali CEM I cement 55% marl calcined at 750°C, with chemical composition as given in Tab. 1. The specific surface of the cement (Blaine) was 388 m^2/kg while the specific surface (BET) of the calcined clay was 38 m^2/g. Pastes of the same binder were blended in a high shear mixer to a water-to-powder ratio of 0.7. The pH evolution of this paste is shown in Fig. 3 together with a paste where also a soluble magnesium salt (0.57% Mg^{2+} of binder mass) was added.

Tab. 1. Chemical composition (%) of the cement and calcined marl

Oxide	CEM I	Marl
SiO_2 (%)	21.12	49.03
Al_2O_3 (%)	4.60	16.14
Fe_2O_3 (%)	3.77	9.41
CaO (%)	63.21	10.55
MgO (%)	1.71	2.47
SO_3 (%)	3.87	-
K_2O (%)	0.40	2.38
Na_2O (%)	0.35	0.78

The purpose of the calcined marl was to consume all calcium hydroxide produced by the cement and render all alkalis as aluminate or silicate and to prevent them for regenerating as hydroxides as explained in the alkali cycle for catalytic pozzolanic reaction exemplified principally (i.e. not necessarily correct ratio between the different oxides in the compounds) for aluminosilicate (AS) in reaction 1;

$$\begin{array}{llll} \text{AS (s)} \quad + & 2\,\text{(N,K)H (aq)} \rightarrow \text{(N,K)SH (aq) + (N,K)AH (aq)} & & \\ & \quad\uparrow \ \text{“alkali loop”} \qquad\qquad + & & (1) \\ \text{CSH (s) + CAH (s) + (N,K)H (aq)} & \leftarrow \qquad \text{CH (aq or s)} & & \end{array}$$

where cement chemist’s short hand notation is used; C = CaO, H = H_2O, K = K_2O, N = Na_2O, S = SiO_2 and A = Al_2O_3. The alkali hydroxides dissolves alumina and silica from the aluminosilicate that react with calcium hydroxide (CH) to amorphous calcium silica hydrate (CSH) gel and crystalline calcium aluminate hydrates (CAH) as binder. After reaction with CH the alkali hydroxides are regenerated, and the loop continues until all calcium hydroxide is consumed and they end up as alkali silicate and alkali aluminate that in theory should not attack the aluminium metal in the rebars even though they result in high pH. Justnes et al [8] showed that paste where cement is replaced with 50% calcined marl showed no traces of calcium hydroxide after 2 years by XRD.

Aluminium metal forms a dense layer of Al_2O_3 in contact with air that prevents further oxidation (or corrosion). This layer may dissolve by alkali hydroxides and open up for further corrosion evolving hydrogen gas;

Oxidation: $Al (s) + 4 OH^- = Al(OH)_2O^- + H_2O + 3 e^-$ $E^0 = +2.333$ V (2)

Reduction: $2 H_2O + 2 e^- = H_2 (g) + 2 OH^-$ $E^0 = -0.828$ V (3)

Total: $2 Al (s) + 2 OH^- + 4 H_2O = 2 Al(OH)_2O^- + 3 H_2 (g)$ $E^0 = +1.502$ V (4)

According to the total reaction in Eq. 4, there will be a net consumption of one hydroxide ion per aluminium oxidized, or none if gibbsite, $Al(OH)_3$, is precipitated rather than the dissolved anion;

$$2 Al (s) + 6 H_2O = 2 Al(OH)_3 + 3 H_2 (g) \quad (5)$$

Fig.3: pH evolution as a function of sealed curing age at 20°C. Mix 1 = paste with 45% CEM I, 55% calcined marl and w/p = 0.70, while Mix 2 = mix 1 added additional 0.57% Mg^{2+} of powder mass.

The purpose of adding a soluble magnesium salt was to lower the initial pH by precipitating brucite;

$$Mg^{2+} + 2OH^- = Mg(OH)_2 (s) \quad (5)$$

By using a magnesium salt, the alkali hydroxides would then in theory become neutral alkali salts. Brucite has equilibrium pH 10.5. There would also be a chance that hydrotalcite, $Mg_6Al_2(OH)_{18}\cdot3H_2O$, would form in the longer run and further reduce pH by binding more hydroxyl ions. However, as can be seen from Fig. 3, the pH of the mix with magnesium salt increases over time after the first initial reduction. This is in retrospective explained by ion exchange between OH^- and X^- by AF_m phases like hydrocalumite in Eq. 6;

$$Ca_4Al_2(OH)_{12}(OH)_2\cdot4H_2O (s) + 2NaX (aq) = Ca_4Al_2(OH)_{12}X_2\cdot4H_2O (s) + 2NaOH (aq) \quad (6)$$

This is yet to be confirmed by X-ray diffraction on corresponding paste without aggregate. The abrupt pH increase from the first data point (fresh state) to the second (hardened) is due to consumption of water to hydrates and thereby higher concentration of soluble species, but release of alkalis from the reacting clay cannot be

ruled out as the pozzolanic reaction starts. The initial pH of pure CEM I without calcined marl was 13.5.

3.2. Concrete formulation and properties

The composition of the concrete is given in Tab. 2, and a soluble magnesium salt (0.57% Mg^{2+} of binder mass) was also added. The compressive strength, splitting tensile strength and static E-modulus of cylinders (Φ 100 mm · 200 mm) was measured after 28 days curing under wet burlap and plastic wrapping to avoid drying, and the results listed in Tab. 3. The concrete was made in two batches and used to cast 18 cylinders (Fig. 4) and three 150·250·1100 mm beams reinforced with Φ10 mm aluminium bars alloyed with 5% magnesium (Fig. 5). The beams (Fig. 6) was tested in a 4-point bending and the crack pattern compared to finite element calculations (not reported here). After the bending test, one of the beams were cut and split to inspect the bars for corrosion. As seen from Fig. 7, there was no sign of corrosion on the bars (left image) and the imprint in the concrete (right image) was clean without corrosion products. Prior to these bigger batches, a smaller trial mix was made, and a number of 10 cm cubes cast in steel moulds. The strength evolution for the trial mix versus curing age at 98% RH and 20˜C is plotted in Fig. 8, and the temperature evolution in a 3.5 litre Styrofoam mould (10 mm wall thickness) shown in Fig. 9 indicating a setting time of 4.5 h (270 min).

Tab. 2: Concrete composition

Component	Mass (kg/m^3)
CEM I	143.9
Calcined marl	175.9
Free water	223.9
Adsorbed water	5.7
0-8 mm Granite sand	970.9
8-16 mm Granite gravel	702.4
SIKA Viscocrete RMC-315	1.92

Tab. 3: Mechanical properties of concrete cylinders

Property	No. samples	Value
Density (kg/m^3)	12 from 2 batches	2328±16
Compressive strength (MPa)	8 from 2 batches	22.3±0.9
Splitting tensile strength (MPa)	4 from 2 batches	2.3±0.2
Dynamic E-modulus (GPa)	4 from 2 batches	20.3±0.9

Note that the concrete target strength was around 25 MPa and that it was deliberately made porous with a water-to-binder ratio of 0.7. It could of course be made stronger by simply lowering the water content and increasing the super-plasticizer dosage a bit from the current 0.6% of binder mass. Justnes et al [8] showed that mortar where cement was replaced with 50% calcined marl and the water-to-binder ratio was 0.55 achieved the same compressive strength has mortar with 100% cement and that the compressive strength continued to increase until the last measurement at 2 years age in spite of no calcium hydroxide present at 28 days age.

Fig. 4: Appearance of concrete cylinders before (right) and after (left) compressive strength test.

Fig. 5. Positioning aluminium rebars (left) and after placing in beam mould (right).

Fig. 6. Cast concrete beams at 24 days age. Smooth surfaces without any microcracks.

Fig. 7. Split concrete beam at 40 days age showing that aluminium bars (left image) are not corroded (including a T-profile bar in same alloy perpendicular to them) and that the imprints in the concrete (right image) are free from corrosion products.

Fig 8. Compressive strength of concrete as a function of curing time at 98% RH and 20˜ C.

The aluminium rebars are produced by an extrusion process. The screw extrusion process is patented by Werenskiold et al [9]. A prototype extruder along with fundamental knowledge of the process have been developed to a level that allows industrial implementation. Compared to the traditional process route based on re-melting and extrusion, direct screw extrusion of scrap material represents a significant reduction in energy consumption according to Duflou et al [10]. Moreover, this process is well suited for utilization of swarf material from material removal processes such as cutting, milling and turning that is commonly of less value than other scrap types. This is further contributing to the environmental friendliness of the overall DARE2C concept.

Fig. 9. Temperature evolution in concrete in 3.5 litre Styrofoam mould versus ambient.

5. Structural considerations

The E-modulus of pure aluminium metal (70 GPa) is 1/3 of steel (210 GPa), but the density of aluminium (2.70 kg/l) is also about 1/3 of iron (7.87 kg/l). The ultimate tensile strength of pure aluminium is 110 MPa, while it for steel is 400 MPa, but aluminium can be alloyed to approach steel in tensile strength. To put it simply, a full replacement with same design for e.g. a beam means three times more volume aluminium reinforcement than steel while the weight will be the same. However, some of this may be alleviated by designing the aluminium rebars differently.

As comparison, FRP rebars made with glass, basalt or carbon fibres have E-modulus of 45, 60 and 145 GPa, and tensile strength of 700, 800 and 2000 MPa, respectively, according to Karlsson [4]. In the SEACON project [11] a bridge is built using FRP rebars demonstrating the feasibility of constructing with rebars with such lower E-modulus than steel.

Another issue is the difference in linear thermal expansion coefficient. Concrete has 6-14$\cdot 10^{-6}$ m/m·K, while pure iron and pure aluminium has 10 and 22$\cdot 10^{-6}$ m/m·K, respectively. The thermal expansion of aluminium can be reduced by alloying (in particular by silicon). As comparison, glass fibre reinforced polyester has a linear thermal expansion coefficient of 25$\cdot 10^{-6}$ m/m·K. The consequence of difference in thermal dilation between reinforcement and binder will be an issue for further research.

4. Outlook

Formulating stable concrete reinforced with aluminium metal bars can lead to the following benefits in addition to using an environmentally friendly binder with high content of SCMs;

- Maintenance free reinforced concrete (i.e. no carbonation or chloride induced corrosion)
- Any microcracks caused by drying shrinkage etc will not jeopardize reinforcement durability
- Superior sulphate resistance when alumina containing SCMs like calcined marl is used [5]
- Alkali reactive aggregate can be used due to alkali binding [12] or soluble aluminates from clay inhibiting silica dissolution [13, 14]
- Seawater can be used as mixing water when reinforcement is Al alloyed with 5% Mg
- The best strength accelerator, calcium chloride, can be used when reinforcement is aluminium alloyed with 5% Mg (so called sea-water resistant aluminium for boats)
- Much less cover over rebar needed (save 30 mm in concrete cover), probably only 20 mm needed for proper anchoring of reinforcement with concrete.
- Al-reinforced concrete will have significantly lighter unit weight (reduced "dead-weight")
- Higher w/c allowed giving more permeable concrete leading to

1. Easier to cast as the concrete will need less plasticizers or none
2. Faster carbonation leading to binding of CO_2 and further reduction of Carbon-footprint
3. Less thermal expansion/contraction in monolithic concrete

5. Conclusions

A new concept of durable and environmentally friendly aluminium reinforced concrete is described. Being able to formulate concrete where aluminium metal will not be attacked by the concrete binder constituents, a maintenance free reinforced concrete with very long service life may be at hand.

Binder paste and concrete has been studied where 50-55% cement is replaced by calcined marl with the following findings:

1. Aluminium plates immersed in such paste does not appear to evolve hydrogen gas as for 100% CEM I paste.
2. Addition of soluble magnesium salts maybe used to lower the initial pH of fresh paste, but the pH approaches the mix without after 14 days curing when using alumina containing SCMs due to possible anion exchange with hydrocalumite
3. Concrete with water-to-binder ratio 0.7 can be made without flash setting (sets at 4.5 h) and reach a compressive strength of 22 MPa at 28 days, but can be made stronger by reducing w/c.
4. Concrete beams reinforced with aluminium metal bars showed no signs of cracking at 40 days nor any corrosion of the bars by visual inspection

Acknowledgement

The grant no. 269767 from the Research Council of Norway to establish the research project DARE2C; Durable Aluminium Reinforced Environmentally-friendly Concrete Construction, is greatly appreciated.

References

[1] Justnes, H.: *How to Make Concrete More Sustainable*, Journal of Advanced Concrete Technology, 13 (2015) p. 147-154

[2] Bosoga, A., Mazek, O. and Oakey, J.E.: *CO_2 Capture Technologies for Cement Industry,* Energy Procedia, 1 (2009) p.133-140

[3] Schneider, M., Romer, M., Tschudin, M. and Bolio, H.: *Sustainable Cement Production – Present and Future*, Cement and Concrete Research, 41(2011) p. 642-650

[4] Karlsson, J.: *Alternative reinforcement approaches – Extended service life of exposed concrete structures*. MSc thesis 2014:151, Chalmers University of Technology, Department of Civil and Environmental Engineering, Gothenburg, Sweden, 117 pp

[5] Justnes, H.: *Durable Aluminium Reinforced Environmentally-friendly Concrete Construction – DARE2C*, Nordic Concrete Research, 56 (2017) pp. 71-81

[6] Danner, T., Justnes, H., Norden, G. and Østnor, T.: *Feasibility of calcined marl as alternative pozzolan,* Proceedings of 1st International Conference of Calcined Clays for Sustainable Concrete, Eds. Karen Scrivener and Aurélie Favier, RILEM Book series Vol. 10, 2015, Springer, pp. 67-74.

[7] Justnes, H.: *Utilizing Pozzolana to Enable Aluminium Reinforced Concrete*, 14th International Conference on Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues, Supplementary paper proceeding, Beijing, October 30-November 2, 2018.

[8] Justnes, H., Østnor, T.A. and Ng, S.: *Applicability of Nordic clays as SCM*, Proceedings of the International RILEM Conference on Materials, Systems and Structures in Civil Engineering, Conference segment on Concrete with Supplementary Cementitious materials, 22-24 August 2016, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark, RILEM Proceedings 113, pp. 331-340.

[9] Werenskiold, J. C., Auran, L., Roven, H. J., Ryum, N. and Reiso, O.: *Screw extruder for continuous extrusion of materials with high viscosity*, European Patent 2 086 697 B1, 01.05.2013, 8 pp.

[10] Duflou, J. R., Tekkaya, A. E., Haase, M., Welo, T., Vanmeensel, K., Kellens, K., Dewulf, W. and Paraskevas, D.: *Environmental assessment of solid state recycling routes for aluminium alloys: Can solid state processes significantly reduce the environmental impact of aluminium recycling?* CIRP Annals - Manufacturing Technology, 64 (2015) pp. 37–40

[11] www.infravation.net/projects/SEACON

[12] Chappex, T. and Scrivener, K.L.: *Alkali fixation of C–S–H in blended cement pastes and its relation to alkali silica reaction,* Cement and Concrete Research 42 (2012) pp. 1049–1054

[13] Chappex, T. and Scrivener, K.L.: *The influence of aluminum on the dissolution of amorphous silica and its relation to alkali silica reaction*, Cement and Concrete Research 42 (2012) pp. 1645–1649

[14] Chappex, T. and Scrivener, K.L.: *The Effect of Aluminum in Solution on the Dissolution of Amorphous Silica and its Relation to Cementitious Systems*, J. Am. Ceram. Soc. 96 (2013) pp. 592–597

Author:

Prof., Dr. Harald Justnes harald.justnes@sintef.no

SINTEF Building and Infrastructure

Post box 4760 Torgarden, NO-7465 Trondheim, Norway

Müller, M.; Hampel, Ch.

Multi-functional Polymers for Increased Gypsum Board Production Efficiency

1 Introduction

Sustainability has been recognized in the construction industry in recent years, especially with respect to the consumption of energy and natural resources.
With the increase of costs, there is a rising need for energy and water reduction in gypsum board production and the use of highly effective water reducing additives are state of the art. The latest generation of dispersing agents are based on polycarboxylate ether (PCE) technology, where their polymer structure can be selectively modified to meet specific application requirements. The versatility of applications goes beyond water reduction and enables targeted optimization of the production process and increased quality of the finished gypsum board.

2 Background

Gypsum board consists of a hardened gypsum core surfaced with cardboard or other fibrous material. The success of gypsum board is supported by an efficient, highly automated and continuous production line process. A flowable slurry comprised of calcined gypsum, pre-generated foam, water and additives is mixed and placed between two sheets of cardboard thereby forming a sandwich structure. The gypsum core sets and hardens by rehydration of the calcined gypsum, before excess water is removed from the boards in the dryer.
A variety of liquid and solid additives are used during gypsum board production. An overview of the most relevant additive types added to the gypsum core is provided in /1/.
Conventional dispersing agents – also known as superplasticizers – are used to reduce the amount of water required to obtain a free-flowing core slurry. Its viscosity must be low enough to flow evenly across the cardboard in the forming section of the production process and allow large air inclusions to rise. By reducing the excess water, the energy required for board drying can be reduced.
The latest generation of dispersing agents allow not only this, but also further optimization of the manufacturing process and the final gypsum board properties, however, this requires both the selection of the appropriate dispersing agent and the knowledge of its individual performance characteristics.

3 Polymer Technology

Sulphonated naphthalene formaldehyde condensates (SNF) are still used in the majority of gypsum board plants. Polycarboxylate ethers (PCE) with significantly higher water reduction capabilities are increasingly used especially in regions with high energy prices or water scarcity. Before taking a closer look at PCE application during gypsum board production, their structure-performance relationship must be explained: PCE are polymers which are similar to a comb in shape. The backbone consists of a polycarboxylic acid (polycarboxylate) and the side chains of the comb are made of polyether chains. Similar to conventional plasticizers, PCE molecules adsorb on solid surfaces via polycarboxylic acid in the backbone, however side chains do not adsorb but

extend into the aqueous solution and prevent the convergence of solid particles. This effect is known as dispersing through steric stabilisation.
By varying the polymer structure, their properties can be adjusted for each desired application /2/. The number and the length of side chains are flexible parameters and easy to change. In plaster slurry, a PCE with longer side chains and low side chain density can quickly adsorb, resulting in high dispersion forces, and thus the desired rheology /3/.
Although greater water reduction can be achieved with PCE versus SNF, various undesirable properties can be caused by selecting an inappropriate polymer or disregarding certain potential interactions with other ingredients. For example, this could result in the formation of unstable, uncontrolled foam bubbles, gypsum set retardation or cardboard adhesion issues. However, the application experience has also shown that the PCE technology can provide far more performance advantages than pure water reduction.

4 Polymer Application Variety

Classical dispersant usage options in cement and gypsum based systems are:

1. Reduce water-binder ratio (w/b) in order to increase strength and durability at a given workability
2. Increase workability at a given w/b and strength
3. Save binder at a given w/b with additional benefits, e.g. lower shrinkage, creep, hydration heat, cost reduction
4. Combinations of 1-3

During gypsum board manufacture, dispersants are typically applied for:

1. Production cost reduction based on formulation cost and/or drying energy savings
2. Improved flowability of the binder slurry for more homogeneous gypsum core, less cavities, better board quality and thus, less claims

These typical and further application examples will be discussed as follows:

4.1 Gypsum Raw Material Variety

Natural Gypsum

Deposits of natural gypsum are formed geologically by crystallization from calcium sulphate-supersaturated seawater. Taking examples from China, there are more than 500 gypsum mines under exploitation. In 2015, China's natural gypsum mining amount was about 32 million tons. Subject to the shrinkage of mineral resources, increase of mining costs, increased utilization of gypsum by-product and other factors, it is estimated that the natural gypsum mining amount will continuously decrease. Today, natural gypsum is mainly applied in such fields as high-end gypsum putty, moulding plaster, high-end decorative panels, and it is applied in a low ratio in gypsum boards /4/.

A major challenge during the application of PCE-based dispersing agents is their compatibility with varying gypsum raw materials, in particular with impurities, predominantly swelling clays. The purity of natural gypsum varies due to its origin. The type and amount of impurities depend on the source location of the quarry or mine, resulting in a unique binder composition. The presence of swelling clays could result in an incompatibility with the dispersant that would directly affect the workability.

When working with clay-contaminated gypsum, shorter side chains in PCE would provide a better dispersing power rather than PCE with longer side chains, but this will reduce the dispersing efficiency in non-contaminated raw materials /3, 5/. By specific combination of different polymers a more efficient dispersant with improved robustness against varying binder qualities can be achieved.
An effective and robust alternative to 'pure' PCE is the combined utilization of a PCE polymer (with long side chains and low side chain density) and a sacrificial agent to eliminate the negative influence of the clay minerals. Combinations of different polymers and/or combinations of polymers with other substances such as clay inhibitors, make it possible to exploit synergy effects, and thus produce better and more robust performing additives with improved cost-benefit ratio /2/. Nevertheless, more robust additive solutions are still less cost-efficient than dispersing solutions for gypsum sources without swelling clay contaminations.

Industrial Gypsum By-Products

Today, flue gas desulfurization (FGD) equipment is installed in coal-fired power stations all over the world, providing large amounts of FGD gypsum to the gypsum industry. For example in China, the FGD gypsum emission amount was about 71.3 million tons and the utilization rate was about 74% in 2015 /4/. Nevertheless, fossil fuels are increasingly being replaced by alternative energy sources such as the sun, wind and water. Associated with this is the decline in the availability of FGD gypsum.
Further available industrial by-products are citro, titano and phosphogypsum. To allow for the utilization of phosphogypsum during gypsum board production, China has developed standards since 2006. In China's phosphogypsum, the emission amount was about 80 million tons and the annual utilization rate was about 33.3% in 2015 /4/.
Different dispersing agents have been tested in a technical plaster based on phosphorous and FGD gypsum for their suitability for use in the gypsum board manufacture. The results are provided in Table 1. The addition of 1.0% SNF was required to reach the targeted slump flow. All tested PCE-based dispersants were much more effective, allowing for dosage reduction of 80% and more. While PCE 1 resulted in a slight set-retardation of a few seconds, PCE 3 resulted in setting times comparable with SNF.

Tab. 1: *Performance of different dispersants in plaster mix from phosphorous and FGD gypsum (w/g=0.8; all SP with 40% active substance)*

Superplasticizer		**Slump flow (mm)**	**Setting Time (min:s)**	
Type	**Dosage (%)**		**Start**	**End**
SNF	**1.00**	**230**	**1:05**	**3:35**
PCE 1	0.50	272	1:55	5:10
	0.25	250	1:20	4:30
	0.18	**225**	**1:15**	**3:45**
PCE 2	0.50	270	2:00	4:45
	0.25	238	1:25	4:00
	0.20	**228**	**1:15**	**3:40**
PCE 3	0.50	270	1:30	4:25
	0.25	242	1:10	3:40
	0.19	**228**	**1:10**	**3:35**

Further tests were conducted with reduced water-gypsum ratio (w/g) by 15%. With 0.2% PCE 3 at w/g=0.68 the same slump flow was reached as with 0.4% SNF at w/g=0.80. The final setting time was in the same range (3min 50s vs. 3min 35s). This confirms, that PCE application allows not only for superplasticizer dosage reduction but also for significantly higher water reduction than SNF.

4.2 Setting Time Adjustment

For high gypsum board line speed and thus high production capacity utilization the use of high concentrations of gypsum-based ball mill accelerator (BMA) are common practice. Very low concentration of retarder, such as amino acid based Retardan-200 L, is required to “keep the mixer clean”. The combination of accelerator and retarder results in the desired “snap set” /1/.
A major challenge for the first generation PCE (e.g. PCE 1 in Table 1) has been set-retardation which needed adjustment by increased accelerator dosage. It has been proven that this superplasticizer-induced retardation is caused by the obstruction of the dihydrate nucleation and crystal growth /6/.
For the production of gypsum boards it is crucial that this side-effect is compensated by increased BMA dosage, since the setting performance determines the rate of production. Today PCE are available (such as PCE 3 in Table 1) which show less pronounced set-retardation which is at similar slump flow comparable with the one of SNF.
At high BMA dosage the risk for agglomerations and caking in the mixer is increased. This can cause undesired production shutdowns for maintenance of the mixer, accompanied by production losses. New multi-functional polymers have been developed, which reduce this risk without having a pronounced retarding effect. These polymers were designed based on PCE architecture. They can be used to substitute conventional SNF-based water reducers to reduce large amounts of excess water which is only required to let the plaster slurry flow, but not for hydration. The new polymers provide extremely high water reduction efficiency, allowing for drying energy savings and total production cost reduction. Figure 1 shows the plaster setting in presence of the new polymer development versus conventional SNF- and PCE-based dispersants.

Fig. 1: *Setting of plaster slurry using different dispersing agents (result from ultrasonic testing; w/g=0.65, 0.3% BMA, 20°C)*

Both PCE showed about 3 times higher dispersing efficiency versus SNF-based dispersant, allowing for dosage reduction from 0.9 to 0.3% by weight of plaster. Compared with SNF, the use of ViscoCrete G-2 showed a slight retardation over the whole setting process. The use of ViscoCrete G-30 MS was also accompanied by a slight retardation of initial setting but the final setting time was similar to the one of SNF. The initial set-retardation of this dispersant offers the opportunity to eliminate the separate addition of retarder during gypsum board production. The elimination of one raw material with its effort-intensive and error-prone pre-dilution (for the dosing of extremely low concentrations) contributes to increasing gypsum board production efficiency.

4.3 Board Density and Microstructure Optimization

Modern gypsum boards consist of more than 75% air by volume to decrease the weight of the gypsum board. Besides the volume of water voids (from evaporation of excess mix water) foam voids of up to 2 mm in diameter come from pre-generated foam which is added to the plaster slurry. Figure 2 shows the porous microstructure of the gypsum board core exemplary.

Fig. 2: *SEM image of the cross section through gypsum board*

To achieve the highest possible board strengths at the lowest possible board weight, a controlled air void structure is necessary. Typically used foaming agents are blends of alkyl ether sulphates (soaps). The foam is generated from a mixture of a liquid foaming agent, air and water in a suitable foam generator. The foaming agent type, concentrations of air and water as well as the foam generator settings, influence the bubble size distribution and the foam stability.
Also dispersing agents can have an influence on the pore structure. To illustrate this, different natural gypsum plaster slurries containing pre-generated foam and different dispersants (SNF and two different PCE) have been prepared. Table 2 shows images of cross sections through the hardened samples. All plaster samples were characterized by identical w/g ratio. Constant slump flow was reached by varying dispersant dosage.

__Tab. 2:__ Images of cross sections through hardened gypsum samples from different natural gypsum sources containing different dispersant types and concentrations

Superplasticizer Natural Plaster	0.5 % SNF	0.2 % PCE 1	0.2 % PCE 2
#1			
#2			
#3			
#4			

The chosen combination of pre-generated foam and SNF-based dispersant provided in three out of four gypsum sources had the desired homogeneous structure with the desired small air voids. In the case of one gypsum source (#2), the same settings resulted in the formation of too large bubbles and an inhomogeneous structure. The addition of PCE 1 resulted in two other cases in the creation of larger air voids and structure inhomogeneity (#1, #4). With PCE 2 the air void distribution was in two gypsum sources (#3, #4) similar to the one with SNF; in one source the bubbles were coarser (#1), in the other one they were finer then with SNF (#2).
These examples indicate that:

1. The final air void size distribution depends not only on the pre-generated foam but also on the choice of the dispersing agent.
2. The influence of the dispersing agent on the air void size distribution is gypsum specific. Trends seen in one plaster can be reversed with another plaster.

On the one hand, the knowledge of these interconnections can be used to eliminate negative influences of dispersing agents on the pore structure, but on the other hand it can make a desired contribution to the structure of the pore structure.

4.4 Cardboard Adhesion

A major challenge during dispersing agent application is the fulfilment of the desired cardboard adhesion requirements. Gypsum setting and hardening is based on the growth and interlocking of gypsum crystals among each. During gypsum board manufacture, they also interlock with the cellulose fibres from the cardboard, mechanically increasing the cardboard-core strength. This interaction starts once the core is in contact with the cardboard.

A prerequisite for this is good water absorption capability of the cardboard. The setting times of the plaster slurry have to be in a narrow time window to ensure both wetting of the cardboard, as well as gypsum crystals interlocking with the cellulose fibres. At the knife, when the boards are cut into their desired lengths, the so-called wet bond must prevent the delamination of the cardboard from the gypsum core. Pre-gelatinized acid modified starch is added to the gypsum core to improve the final adhesion between gypsum core and cardboard. During board drying the starch partially migrates with the excess water through the gypsum core structure to the cardboard-core contact zone, performing as an adhesive there.

It is obvious that the reduction of water hinders these effects. Using state-of-the-art gypsum board production equipment and raw materials, the technical limit for water reduction is in the range of w/g=0.45…0.55 depending on the plaster source and specific conditions. If cardboard adhesion is weakened by reducing the mixing water, this can be compensated by increasing the starch consumption. But also the effect of dispersants on the board pore structure (see Ch. 4.3) can be relevant for the cardboard adhesion. If the dispersant usage is accompanied by inhomogeneous pore structure and increased surface foam formation, it can have a negative impact on the cardboard adhesion.

In the SEM image the contact zone gypsum-cardboard is visible (Figure 3). Cellulose fibres of the cardboard and in the space between them, gypsum crystals from the board core can be easily seen. This indicates, that the gypsum suspension has penetrated into the cardboard fibre network prior to board drying.

Fig. 3: *SEM image of the contact zone gypsum-cardboard*

4.5 Board Drying Optimization

Gypsum binder used for gypsum board production is plaster, also known as stucco, with beta-calcium sulphate hemihydrate as the main gypsum phase. Normal plaster needs approx. 4 times the amount of water to flow than necessary for hydration. This excess water must be removed by heating and evaporation from the boards. The drying process has become the main cost-driver of production. Reducing the mixing water by 15% results in approx. 20% less water to be dried off from the boards. The reduced amount of water voids from evaporation must be compensated by foam voids from pre-generated foam to keep board density and board weight constant. Since the dryer capacity is often limiting the capacity of the whole production line, additional water reduction can allow for line speed increase to maximise the plant capacity.
Table 3 shows a typical cost savings example which illustrates that the greatest cost savings potential lies not in the formulation cost reduction but in the reduction of energy cost for board drying.

Tab. 3: *Cost savings example using different superplasticizers for drying energy reduction*

		SNF	**PCE**	**PCE +8%WR**	**PCE +15% WR**
SNF	g/m²	30	-	-	-
PCE	g/m²	-	10	20	30
Water reduction	%	-	-	8	15
Cost Analysis*					
Superplasticizer cost	cent/m²	1.7	1.2	2.4	3.6
Energy cost	cent/m²	20.0	20.0	18.2	16.6
Total cost (SP+energy)	cent/m²	21.7	21.2	20.6	20.2
Cost savings	**cent/m²**	**-**	**0.5**	**1.1**	**1.5**

* Not included: potential additional savings from reduced water consumption, higher capacity utilization, reduction of claims and potential additional admixture cost/savings (foaming agent, BMA, starch, retarder)

5 Summary

Dispersing agents are used during gypsum board manufacture to improve the flow properties of gypsum binder slurry at reduced water demand. This allows, among others, reducing the board drying efforts which saves time and energy and results in total production cost reduction.
Extremely efficient liquefiers are based on PCE technology. During the past twenty years this technology was continuously developed further and tailored to the requirements of the gypsum industry. Today, specific solutions are available for all commonly used gypsum raw materials. Plaster slurries containing PCE show a similar setting behaviour as those with conventional SNF-based dispersants but also can be used for targeted influencing of the pore structure
The latest polymer generation with additional mixer protection function allows for driving the production at very high line speed while protecting the mixer from caking and clumping.

References

/1/ MÜLLER, M.: *The Spice of Gypsum.*
3. Weimarer Gipstagung. Weimar (D), 2017. ISBN 978-3-00-055447-6. pp. 64-70

/2/ HAMPEL, CH.; ZIMMERMANN, J.; MÜLLER, M.: *Optimization of plasticizers for gypsum applications.*
ZKG International, No. 02-2013, pp. 56–61

/3/ ABOYTES CONTRERAS, J. C.: *Multi-method approach to study the influence of additives in ternary systems: gypsum, water and impurities.*
Doctoral Thesis. Clausthal University of Technology, 2014

/4/ XU, L.: *An update on the development of the gypsum industry in China.*
16th Global Gypsum Conference. Bangkok, 2016

/5/ NG, S.; PLANK, J.: *Study on the Interaction of Na Montmorillonite Clay with Polycarboxylates.*
ACI. Prague, 2012, pp. 407–420

/6/ MARSCHETZKY, M.; FISCHER, H.-B.; LUDWIG, H.-M.: *Superplasticizers in the calcium sulfate system – plasticizing action and influence on hydration.*
ZKG International, No. 02-2013, pp. 42-54

Authors:

Dr. Markus Mueller
Sika Services AG
Tueffenwies 16
8048 Zurich
Switzerland

mueller.markus@ch.sika.com

Dr. Christina Hampel
Sika Technology AG
Tueffenwies 16
8048 Zurich
Switzerland

hampel.christina@ch.sika.com

Lothenbach, B., Bernard, E., L'Hôpital, E.

Calcium silicate hydrates and magnesium silicate hydrates

1. Introduction

At the interaction zone of hydrated cements with seawater [1] or with clayey rocks [2, 3], leaching, carbonation, decalcification of C-S-H as well as the formation of magnesium silicate hydrates (M-S-H) is observed. The formation of M-S-H is related to the relatively high magnesium concentrations (3-60 mmol/L) in seawater as well as in the interstitial solution of clayey rocks and the lowering of the pH at the leached surface of the cement [3, 4]. Magnesium from the seawater or clay water reacts with the amorphous silica from the degradation of C-S-H in cement leading to the formation of M-S-H. The present paper compares the structure of M-S-H and C-S-H as well as their ability to take up aluminium and cations.

Calcium silicate hydrate (C-S-H) is the main solid phase present in hydrated Portland cements. The composition of C-S-H may change depending on the availability of calcium and silicon. ^{29}Si NMR data indicate that silica is arranged in silica chains with a repeating dreierketten structure attached to a calcium oxide layer. Two silica are connected to the calcium oxide layer (pairing silica), while the third silica occupies a bridging position as schematically shown in Fig. 1a. At low Ca/Si ratios the silica chains can potentially have an infinite chain length, while at high Ca/Si ratios the bridging tetratedral sites are absent and the mean chain length can be reduced to 2 (= two pairing silica). The silica groups are partially deprotonated such that C-S-H has a negative surface charge. The silica chain length in C-S-H increases in the presence of more silicon while the calcium content at the surface and in the interlayer space increases with the calcium concentrations.

Fig. 1: Schematic representation of the structure of a) C-S-H with silica in a dreierketten arrangement [5] and b) of talc [6] showing the typical silica sheet structure of phyllosilicates as also observed in M-S-H.

Detailed studies of synthetic M-S-H indicated that M-S-H has a sheet silica structure similar to phyllosilicates [7, 8] as shown schematically in Fig. 1b. Electron microprobe, SEM/EDS and TEM studies have recently suggested that this M-S-H phase is a tri-octahedral 2:1 phyllosilicate containing not only magnesium and silica, but also some aluminium, calcium and iron comparable to smectites [1, 9]. The direct study of the properties of M-S-H at surface of hydrated concrete in contact with seawater or clays is

complicated by the very poor crystallinity of M-S-H and the presence of other minerals. Thus this paper presents investigations of the structure of synthetic M-S-H and C-S-H and their ability to take up alkalis or aluminium.

2. Materials and Methods

M-S-H and C-S-H phases were synthetized as detailed in [7, 10]. In short, synthesis was done in a N_2-filled glovebox to minimize CO_2 contamination and carbonation. MgO, CaO, SiO_2, $CaAl_2O_4$, or metakaolin were directly mixed with ultrapure water to obtain C-S-H or M-S-H with different Ca/Si, Mg/Si and Al/Si ratios at a water to solid ratio (W/S) of 45. The suspensions were equilibrated for several months, separated by filtration using and 0.45 µm Nylon filters; the solids were washed with a 50/50 (volume) water-ethanol mix and then with ethanol (94 wt% alcohol) to remove dissolved ions and to prevent the precipitation of salts during drying. The samples were freeze-dried with liquid nitrogen (for approximatively 30 min at -195°C) and kept at -40°C under vacuum at ~0.28 mbar for 7 days and then further equilibrated in N_2-filled desiccators at a relative humidity of ~34% (saturated $CaCl_2$ solution) for a period of 14 days or longer (up to 2 months) to ensure ~34% RH in all the samples. After drying, the samples were gently ground by hand.
The liquid phases were analysed by ion chromatography (IC) immediately after filtration. The dissolved concentrations of Ca, Mg, Al, Na, K, Cl, Si in undiluted solutions or in solutions diluted by a factor 10, 100 or 1000 were quantified using a Dionex DP series ICS-3000 ion chromatography system. All concentrations were determined as duplicates and the mean value is given in the following, the measurement scatter was ≤ 10%. The pH values (±0.1) were measured at ambient temperature (23±2°C) in an aliquot of unfiltered suspension and the results were corrected to 20°C.
The ^{29}Si MAS NMR experiments were recorded on a Bruker Avance III NMR spectrometer using a 7 mm CP/MAS probe at 79.5 MHz. The ^{29}Si NMR chemical shifts of the spectra were referenced to the most intense resonance at -2.3 ppm of an external sample of an octamethylsilsesquioxane. The observed ^{29}Si resonances were analysed using the Q^n classification, where a Si tetrahedron is connected to n Si tetrahedra with n varying from 0 to 4.
The zeta potential was measured out directly in suspensions before filtration with 5 g of solid per 200 ml. Zeta potential data were recorded with a ZetaProbe from Colloidal Dynamics Inc., which is based on the frequency-dependent electroacoustic effect.
Thermodynamic modelling of the experiments was carried out using the Gibbs free energy minimization program GEMS [11]. The thermodynamic data for aqueous species as well as for SiO_2, brucite and portlandite were taken from the PSI-GEMS thermodynamic database [12], the data for C-S-H (CSHT model) from [13] and the data for the M-S-H were taken from [14].

3. Results and discussion

3.1. C-S-H

C-S-H gels prepared from mixing lime and silica in water exhibit a Ca/Si ratio between 0.7 to about 1.5. At low Ca/Si in addition amorphous silica is present, while at Ca/Si ≥ 1.5 the precipitation of portlandite is observed. As discussed above the silica chains in C-S-H can exhibit a long chain length at low Ca/Si, while at high Ca/Si the bridging tetratedra are absent and such that only two pairing silica remain. The variation of C-S-H composition is mirrored in the composition of the aqueous phase; calcium concentrations increase with the Ca/Si of the solid phase while silicon concentrations decrease as shown in Fig. 2.

Fig. 2: Effect of calcium to silicon ratio on the equilibrium concentrations of calcium, silicon and pH values in the absence of alkalis (C-S-H data compilation courtesy of Colin Walker [15]), in the presence of 0.1M NaOH or KOH (hydroxide data from [16]) and in the presence of aluminium (data from [10, 17]).

At low calcium concentrations the C-S-H surface is negatively charged as demonstrated by the zeta potential measurements given in Fig. 3a. An increase of the calcium concentration can lead to less negative and even to positive zeta potential measurements as the zeta potential is measured not directly at the particle surface but in some distance to the surface of the particles at the so-called slipping plane. At high

calcium concentrations more Ca^{2+} is present near the negatively charged surface and in the interlayer, which can result in a measured positive zeta potential. As shown in Fig. 3a, the measured zeta potential increases with increasing calcium concentrations, even though the pH is lower in solutions in equilibrium with high Ca/Si C-S-H. A increase of the pH at the constant calcium concentration, however, leads as expected to a more negative zeta potential as illustrated by the black arrows in Fig. 3a.

Fig. 3: Effect of a) dissolved calcium concentration and b) pH on the measured zeta potential (Data for C-S-H [18]; C-S-H plus KOH from [16]).

The addition of KOH and NaOH increases the pH, lowers calcium concentrations and increases moderately the silicon concentrations as shown in Fig. 2. The increase in pH and the decrease in dissolved calcium lead both to a decrease of the zeta potential as indicated in Fig. 3.

Both sodium and potassium are taken up in C-S-H; preferentially at low calcium concentrations and thus in low Ca/Si C-S-H [16] as present in Portland cements blended with fly ash or silica fume. The bivalent Ca^{2+} ions are strongly preferred over the monovalent K^+ or Na^+ to compensate the negative charges at the surface, such that any decrease of Ca^{2+} enables much more alkalis to be present at the C-S-H surface. The uptake of Na^+ or K^+ is thus facilitated at high pH values where lower Ca^{2+} concentration in solution are present. In addition, high pH values increase the negative charge at the surface increasing its ability to adsorb cations. In fact more alkalis are bound at higher pH than at lower pH values [19].

The presence of high sodium and/or potassium concentrations does not significantly change the structure of C-S-H; however, at high concentrations a shortening of the silica chain length has been observed [10].

The presence of aluminium has no significant effect on the dissolved calcium and silicon concentrations or on the pH values as illustrated in Fig. 2.

Aluminium can be present in different sites in C-S-H depending on the Ca/Si ratio. At low Ca/Si ratios, aluminium substitutes silicon in the bridging position, such that the presence of aluminium leads to longer silica chains as visible in the increase of the fraction of Q^2 sites and the decrease of Q^1 end of chain silica species, see Fig. 4a. The aluminium uptake in C-S-H increases strongly with the aluminium concentrations in the solution as discussed in detail in [10] and shown in Fig. 5. In the absence of alkali hydroxides, however, strätlingite, katoite and aluminium hydroxide tends to form at Al/Si ≥0.1 [10].

Aluminium can be present in different sites in C-S-H depending on the Ca/Si ratio. Al-NMR data indicate that at low Ca/Si ratios aluminium is present mainly in the bridging sites of the silica chain, exhibiting a tetrahedral coordination (labelled as Al(IV) in Fig. 4b). At higher Ca/Ci ratios, the fraction of Al_{IV} decreases, while mainly hexa-coordinated aluminium, Al_{VI}, is observed ([20, 21], Fig. 4b). Al_{VI} has been attributed to the presence of an amorphous aluminate hydrate (TAH: third aluminate hydrate) [14], associated with C-S-H. In addition, approximately 10% of the aluminium is present at all Ca/Si ratios as penta-coordinated, Al_V, which has been postulated to represent aluminium present in the interlayer.

Fig. 4: a) ^{29}Si NMR of C-A-S-H (a: 91 days, b: 1.5 years equilibration time) with Ca/Si 1 and different Al/Si ratios (reproduced from [10]) and b) ^{27}Al NMR of C-A-S-H with Al/Si = 0.05 and different Ca/Si ratios (reproduced from [17]).

The addition of alkali hydroxides and the resulting higher pH destabilise strätlingite, katoite and aluminium hydroxide. The suppression of these Al-containing phases results in a higher aluminium uptake in C-S-H as well as in higher aluminium concentrations in solution. However, the pH increase in the presence of alkali hydroxide leads also to a more negative surface charge (Fig.3). This makes the uptake of the also negatively charged aqueous $Al(OH)_4^-$ complex by C-S-H more difficult, such that at the same aluminium concentration in solution less aluminium is present in the solid phase as shown in Fig. 5.

Fig. 5: Al uptake in C-S-H at Ca/Si = 1.0 as a function of Al/Si and pH. Data from [10, 16].

3.2. M-S-H

M-S-H prepared from mixing magnesium oxide and silica in water exhibits after long equilibration time Mg/Si ratios from ~0.8 to ~1.4 [7, 8]. The Mg/Si ratios in M-S-H are limited by brucite formation at high Mg/Si and by amorphous SiO_2 at low Mg/Si ratio. ^{29}Si NMR data (see Fig. 6) indicate that silica is arranged in tetrahedral sheets next to magnesium oxide in octahedral sheets, comparable to the structure of phyllosilicates such as talc or antigorite shown in Fig 1b. M-S-H, however, is less ordered with very small coherent areas, contains significant amounts of water and hydroxide groups and has a high surface area [7, 8, 22].

Fig. 6. ^{29}Si MAS NMR spectra (9.4 T, νR = 4.5 kHz) of the synthesized M-S-H samples with total Mg/Si ratios ranging from 0.4 to 1.7. Effective Mg/Si in C-S-H ranged from 0.8 to 1.4 due to the formation of brucite at high Mg/Si and the persistence of silica at low Mg/Si. Reproduced from [8].

M-S-H has, as C-S-H, a negative surface charge which decreases with increasing pH as shown in Fig. 7. Again, the charge is partially compensated by the presence of exchangeable Mg^{2+} on the surface; the effect, however, is relatively weak as the Mg concentrations in equilibrium with M-S-H are generally low [22]. In the presence of calcium, Mg^{2+} can be replaced by Ca^{2+}.

Fig. 7: Effect of pH on the measured zeta potential of M-S-H (reproduced from [22]). The line is intended as eye guide only.

Fig. 8: Effect of pH on the measured silicon (triangles), magnesium (circles), and calcium (diamonds) concentrations at 20°C at 1 year (light symbols) and 2 years (dark symbols). The solubility of M-S-H, C-S-H (solid lines), brucite and amorphous silica (grey lines) were calculated using thermodynamic modelling (reproduced from [23]).

The addition of MgO to C-S-H leads to the formation of some M-S-H in addition to C-S-H. The process, however, is very slow such that in addition also brucite is formed [23, 24]. The pH values increase if MgO is added, leading to very low Mg concentrations as shown in Fig. 8. In contrast, the addition of $MgCl_2$ to C-S-H leads to a relatively fast formation of M-S-H and to the destabilisation of C-S-H, as $MgCl_2$ decreases the pH values [24]. The observed destabilisation of C-S-H in the presence of magnesium and lower pH values agrees with the observation of M-S-H at the interaction zone of hydrated cements with seawater [1] or with clayey rocks [2, 3].

Also aluminium has been observed to be taken up in M-S-H [25]. Aluminium is not present at the cation exchange sites in contrast to magnesium and calcium. Aluminium is observed to be present in both the tetrahedral silica and octahedral magnesium

oxide sheets as shown in Fig. 9. Aluminium distributes relatively evenly between tetrahedral and octahedral sites, such that no significant difference in charge can be observed independent on the amount of aluminium present.

Fig. 9: ^{27}Al NMR of unreacted metakaolin and of M-S-H with Mg/Si = 1.1 and Al/Si = 0.1 (adapted from [25]).

4. Conclusions

Although both C-S-H and M-S-H are poorly ordered and exhibit a variable composition, their structure and their interaction with other ions is clearly different; no solid solution between M-S-H and C-S-H was observed to occur. However, both C-S-H and M-S-H are able to incorporate some aluminium in their structure, while positively charged alkali and earth alkali ions are rather present at their surface to compensate the negative charge at the surface.

C-S-H gels prepared from mixing lime and silica in water exhibit a Ca/Si ratio between 0.7 to about 1.5. C-S-H has a negative surface charge, which is compensated at high Ca/Si by the presence of exchangeable Ca^{2+} on the surface and interlayer. The variation of C-S-H composition is mirrored in the composition of the aqueous phase; Sodium and potassium can be taken up in the interlayer space, preferentially at low calcium concentrations and thus by low Ca/Si C-S-H. Aluminium uptake in C-S-H increases strongly at higher aluminium concentrations in the solution. At low Ca/Si, aluminium substitutes silica in the bridging position, at Ca/Si > 1 aluminium is bound in TAH.

M-S-H prepared from mixing magnesium oxide and silica in water exhibits Mg/Si ratios from ~0.8 to ~1.4. ^{29}Si NMR data indicate that silica is arranged in tetrahedral sheets next to magnesium oxide in octahedral sheets, comparable to the structure of phyllosilicates such as talc or antigorite. M-S-H, however, is poorly ordered, contains significant amounts of water and hydroxide groups. M-S-H has a negative surface charge which is partially compensated by the presence of exchangeable Mg^{2+} on the surface. In the presence of calcium, Mg^{2+} can be replaced by Ca^{2+}.
Aluminium is not present at the cation exchange sites but in both tetrahedral silica and octahedral magnesium oxide sheets. Aluminium distributes relatively evenly between tetrahedral and octahedral sites.

Acknowledgments

The financial support of the Institute de radioprotection et de sûreté nucléaire (IRSN) and of Swiss National Science Foundation grant No. 130419 is gratefully acknowledged.

References

[1] U.H. Jakobsen, K. De Weerdt, M.R. Geiker, Elemental zonation in marine concrete, Cem Concr Res, 85 (2016) 12-27.
[2] A. Jenni, U. Mäder, C. Lerouge, S. Gaboreau, B. Schwyn, In situ interaction between different concretes and Opalinus clay, Phys Chem Earth, 70-71 (2014) 71-83.
[3] A. Dauzères, G. Achiedo, D. Nied, E. Bernard, S. Alahrache, B. Lothenbach, Magnesium perturbation in low-pH concretes placed in clayey environment—solid characterizations and modeling, Cem Concr Res, 79 (2016) 137-150.
[4] E. Bernard, A. Dauzères, B. Lothenbach, Magnesium and calcium silicate hydrates, Part II: Mg-exchange at the interface “low-pH” cement and magnesium environment studied in a C-S-H and M-S-H model system, Appl Geochem, 89 (2018) 210-218.
[5] I. Richardson, Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of CSH: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume, Cem Concr Res, 34 (2004) 1733-1777.
[6] J.W. Gruner, The crystal structures of talc and pyrophyllite, Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 88 (1934) 412-419.
[7] E. Bernard, B. Lothenbach, D. Rentsch, I. Pochard, A. Dauzères, Formation of magnesium silicate hydrates (M-S-H), Phys Chem Earth, 99 (2017) 142-157.
[8] D. Nied, K. Enemark-Rasmussen, E. L'Hôpital, J. Skibsted, B. Lothenbach, Properties of magnesium silicate hydrates (M-S-H), Cem Concr Res, 79 (2016) 323-332.
[9] C. Lerouge, S. Gaboreau, S. Grangeon, F. Claret, F. Warmont, A. Jenni, V. Cloet, U. Mäder, In situ interactions between Opalinus Clay and Low Alkali Concrete,(2017), Physics and Chemistry of the Earth 99 (2017) 3-21.
[10] E. L'Hôpital, B. Lothenbach, G. Le Saout, D.A. Kulik, K. Scrivener, Incorporation of aluminium in calcium-silicate hydrate, Cem Concr Res, 75 (2015) 91-103.
[11] D. Kulik, T. Wagner, S.V. Dmytrieva, G. Kosakowski, F. Hingerl, K.V. Chudnenko, U. Berner, GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes, Computational Geochemistry, 17 (2013) 1-24.
[12] T. Thoenen, W. Hummel, U. Berner, E. Curti, The PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07, PSI report 14-04, Villigen PSI, Switzerland, DOI (2014).
[13] D.A. Kulik, Improving the structural consistency of CSH solid solution thermodynamic models, Cem Concr Res, 41 (2011) 477-495.
[14] M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by 27Al and 29Si MAS NMR spectroscopy, Cem Concr Res, 36 (2006) 3-17.
[15] C.S. Walker, S. Sutou, C. Oda, M. Mihara, A. Honda, Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel solubility data and a discrete solid phase model at 25 °C based on two binary non-ideal solid solutions, Cem Concr Res, 79 (2016) 1-30.
[16] E. L'Hôpital, B. Lothenbach, K. Scrivener, D.A. Kulik, Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H), Cem Concr Res, 85 (2016) 122-136.
[17] E. L'Hôpital, B. Lothenbach, D. Kulik, K. Scrivener, Influence of calcium to silica ratio on aluminium uptake in calcium silicate hydrate, Cem Concr Res, 85 (2016) 111-121.
[18] J. Haas, A. Nonat, From C–S–H to C–A–S–H: Experimental study and thermodynamic modelling, Cem Concr Res, 68 (2015) 124-138.
[19] B. Lothenbach, A. Nonat, Calcium silicate hydrates: solid and liquid phase composition, Cem Concr Res, 78 (2015) 57-70.

[20] G. Renaudin, J. Russias, F. Leroux, C. Cau-dit-Coumes, F. Frizon, Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples -Part II: Local environment investiagted by spectroscopic analyses, J Solid State Chem, 182 (2009) 3320-3329.
[21] X. Pardal, F. Brunet, T. Charpentier, I. Pochard, A. Nonat, ^{27}Al and ^{29}Si solid-state NMR characterization of calcium-aluminosilicate-hydrate, Inorg Chem, 51 (2012) 1827-1836.
[22] E. Bernard, B. Lothenbach, C. Chlique, M. Wyrzykowski, A. Dauzères, I. Pochard, C. Cau Dit Coumes, Characterisation of magnesium silicate hydrate (M-S-H), Cem Concr Res, submitted.
[23] E. Bernard, B. Lothenbach, F. Le Goff, I. Pochard, A. Dauzères, Effect of magnesium on calcium silicate hydrates (C-S-H), Cem Concr Res, 97 (2017) 61-72.
[24] E. Bernard, B. Lothenbach, C. Cau-Dit-Coumes, C. Chlique, A. Dauzères, I. Pochard, Magnesium and calcium silicate hydrates, Part I: Investigation of the possible magnesium incorporation in calcium silicate hydrate (C-S-H) and of the calcium in magnesium silicate hydrate (M-S-H), Appl Geochem, 89 (2018) 229-242.
[25] E. Bernard, B. Lothenbach, C. Cau Dit Coumes, I. Pochard, Aluminium uptake in magnesium silicate hydrates, in preparation.

Contact

Dr. Barbara Lothenbach barbara.lothenbach@empa.ch
Dr. Ellina Bernard, Dr. Emilie L'Hôpital
Empa
Überlandstrasse 129
8600 Dübendorf/Schweiz

Kanchanason, V., Plank, J.

C-S-H Formation via Non-Classical Nucleation from an Amorphous Precursor and its Transformation to C-S-H Foils

ABSTRACT

Calcium silicate hydrate (C-S-H) presents the main component in hardened cement and is responsible for its principle properties such as compressive strength, brittleness etc. Currently, its formation is thought to start with nanofoils which then grow into the larger, well-known needles. Here, the early nucleation and crystallization of C-S-H precipitated from aqueous solutions of $Ca(NO_3)_2$ and Na_2SiO_3 was investigated. It was found that in the absence of PCE, globular nanoparticles of C-S-H with a diameter of ~ 50 nm are observed. Thereafter, within an hour the globules completely convert to the well-known nanofoils of C-S-H with ~ 150 nm length following a non-classical nucleation mechanism. In the presence of a PCE copolymer, the initial globules show a core-shell morphology, presumably with PCE polymer as shell (thickness ~ 4 - 8 nm) which delays the conversion to the nanofoils for several hours. Apparently, the PCE layer effectively shields the C-S-H droplets and strongly delays transformation from the C-S-H globules to the nanofoils. ^{29}Si MAS NMR spectroscopy revealed that in the C-S-H globules, the silicate chains are slightly branched (Q^1, Q^2, Q^3 species) whereas in the C-S-H nanofoils only chains of silicate (Q^1, Q^2 species) occur.

1. INTRODUCTION

Calcium silicate hydrate or C-S-H presents the main hydration product of ordinary Portland cement. C-S-H is generated from the hydration of the tricalcium silicate (C_3S) and dicalcium silicate (C_2S) phases via a dissolution-precipitation mechanism [1]. It presents the binding phase which is responsible for the strength properties and durability in hardened cement. Generally, C-S-H exhibits low crystallinity and in hardened cement typically exhibits a Ca/Si molar ratio of ~ 1.6 - 1.8 [2]. The layered structure of C-S-H consists of linear silicate chains which are aligned in “dreierketten” sequences and share oxygen atoms with calcium ions in plane [3].

The nucleation and crystallization of inorganic minerals is described by two theories. The first, classical nucleation theory is based on the formation and growth of nuclei [4]. The second, non-classical nucleation concept presents that the morphology of the precritical clusters can differ significantly from that of the final bulk crystal [5,6]. There, an amorphous intermediate (e.g. liquid droplets, amorphous nanoparticles) subsequently crystallizes to form the stable crystalline product.

Polycarboxylate (PCE) superplasticizers are known as high range water reducing admixtures for concrete. PCEs improve the rheology via an electrosteric dispersing effect [7,8]. The structure of anionic comb-like PCE copolymers consists of carboxylate anchor groups at the backbone which are negatively charged and responsible for the adsorption onto the positively charged surface sites of cement particles and hydration products like ettringite [9]. While the non-ionic side chains of PCEs are made from polyethylene glycol (PEG) which is accountable for the dispersing ability via a steric hindrance effect [8].

Synthetic C-S-H–PCE nanocomposites are well-known seeding materials which can enhance the early strength of Portland cement and blended cements. They consist of C-S-H nanofoils which are stabilized by PCE copolymers adsorbed onto the positively charged surfaces of C-S-H [10,11]. An ultra-small size of the C-S-H seeds is required to achieve a maximum seeding effect on cement hydration and consequently, a much enhanced early strength development of concrete [12]. However, the initial nucleation and crystallization of C-S-H in the presence of PCE is still not well understood.

In this study, the very early nucleation and subsequent crystallization of C-S-H (5 minutes - 48 hours) precipitated from $Ca(NO_3)_2$ and Na_2SiO_3 solutions at a Ca/Si ratio of 1.0 in the absence and presence of low and high concentrations of an IPEG-PCE superplasticizer was investigated by capturing the initial precursors of C-S-H via transmission electron microscopy (TEM). Additionally, their nanostructures were characterized via XRD and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy.

2. Materials and Methods

2.1. Raw materials

The starting materials used in the synthesis of C-S-H were $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (PanReac AppliChem, Germany) and $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ (VWR Prolabo BDH Chemicals, Germany). As PCE superplasticizer, a commercial isoprenyl oxy poly(ethylene glycol) based superplasticizer (IPEG PCE) (Sunrise Co., Ltd., Shanghai, China) was employed in the synthesis and its solid content was 40 % by weight. The chemical structure of this PCE polymer is presented in **Fig. 1** and its molecular properties and anionic charge amount are listed in **Table 1**. The pH value of the PCE solution was adjusted by using NaOH (Merck KGaA, Germany).

Fig. 1: Chemical structure of the isoprenyl oxy poly(ethylene glycol) (IPEG) based PCE superplasticizer used in the study.

Table 1: Molecular properties and specific anionic charge density of the IPEG PCE sample.

M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	PDI (M_w/ M_n)	Specific anionic charge amount at pH 11.7 (µeq/g)
35,100	15,700	2.2	2,750

2.2. Preparation and characterization of C-S-H

C-S-H and the C-S-H – PCE nanocomposites were prepared by the co-precipitation method. Aqueous $Ca(NO_3)_2$ and Na_2SiO_3 solutions were combined in water or IPEG-PCE solution to obtain either pure C-S-H or the C-S-H – PCE nanocomposites. The initial molar ratio of CaO/SiO_2 based on the starting materials was 1.0. Two different PCE concentrations, namely 2.7 and 6.7 wt. %, were used in the synthesis. First, 0.35 g or 0.90 g of the IPEG-PCE solutions were diluted with 5 mL of water resulting in 2.7 or 6.7 wt. % PCE solutions, respectively, which were adjusted to pH = 8.5 ± 0.1 by using aqueous 30 wt. % NaOH. Next, solutions of 0.35 g (1.5 mmol) of $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ dissolved in 5 mL of water and 0.32 g (1.5 mmol) of $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ in 5 mL of water were prepared at room temperature. After that, both solutions were added to water or the PCE solution within 5 seconds while stirring at 20 ° C. Morphologies of the resulting C-S-H and C-S-H – PCE respectively were observed over time after 5 min, 15 min, 1 h, 2 h, 4 h, 24 h and 48 h via TEM microscopy.

TEM micrographs of the C-S-H and the C-S-H – PCE samples were collected on a JEOL JEM 2011 instrument (JEOL, Japan) equipped with a LaB_6 cathode. Isopropanol suspensions of the C-S-H samples as prepared were placed on a 300 mesh Cu grid with carbon support films (Quantifoil Micro Tools GmbH, Germany) with a plasma-treated surface.

Powder x-ray diffraction (XRD) patterns were obtained from a BRUKER AXS D8 diffractometer (Karlsruhe, Germany) with *Bragg - Brentano* geometry working at 30 kV and 35 mA with Cu Kα radiation between 4.0 ° and 60 ° 2θ.

The silicate species present in the synthesized C-S-H and C-S-H – PCE nanocomposites was characterized by ^{29}Si MAS NMR spectroscopy using a Bruker Avance 300 MHz instrument operating at a resonance frequency of 59.595 MHz. The powder samples were filled into a 7 mm zirconia rotor and spun at 5 KHz. All spectra were recorded with a relaxation delay of 45 seconds, and tetrakis(trimethylsilyl)silane was used as external standard.

3. Results and Discussion

3.1. Initial nucleation of C-S-H

The early nucleation and crystallization of C-S-H synthesized from aqueous solutions of $Ca(NO_3)_2$ and Na_2SiO_3 in the absence and presence of an IPEG-PCE copolymer was observed via TEM imaging. After 5 minutes of reaction (**Fig. 2**), pure C-S-H as well as

C-S-H – PCE particles exhibit globular morphology, with diameters in the range of ~ 40 - 60 nm. Most interestingly, a thin layer surrounding the C-S-H droplets was observed on the C-S-H – PCE precipitates, resulting in a core-shell structure (**Fig. 3**). The layer thickness of the C-S-H particles precipitated at low concentration of the IPEG-PCE solution (2.7 wt. %) was found at ~ 3 - 4 nm (**Fig. 3b**) while at high PCE concentration (6.7 wt. %), the thickness of the PCE shell was determined at ~ 6 - 8 nm (**Fig. 3c**).

Fig. 2: TEM images of C-S-H (left) and C-S-H-PCE (right) precipitates after 5 minutes of ageing.

Fig. 3: High resolution TEM images of C-S-H droplets formed in (a) the absence and presence of an IPEG-PCE polymer at (b) 2.7 wt. % and (c) 6.7 wt. %.

3.2. Conversion of C-S-H globules to nanofoils

Appearance of the initially globular C-S-H and C-S-H – PCE precursors was monitored over time via TEM imaging. For the pure C-S-H, the transformation from globular to foil-like morphology had already started 15 minutes after the $Ca(NO_3)_2$ / Na_2SiO_3 solutions had been combined. After 1 hour, the C-S-H globules had completely disappeared while a network of C-S-H nanofoils with lengths of ~ 150 nm and a thickness of ~ 5 nm was found (**Fig. 4**).

Fig. 4: TEM images of C-S-H particles after 15 and 60 minutes of crystallization.

However, TEM imaging of the C-S-H – PCE precipitates revealed a delayed transformation from the initial globules to the nanofoils. At low PCE concentration (2.7 wt. %), beginning conversion was evidenced after 2 hours by the appearance of first needle-like C-S-H crystallites. Furthermore, after 4 hours the globules had completely transformed into nanofoils (**Fig. 5**, top). At high PCE concentration (6.7 wt. %), a strongly delayed conversion from the C-S-H globules to the nanofoils was observed (**Fig. 5**, bottom). Even after 4 hours, still only C-S-H – PCE globules were present while after 48 hours of ageing a mixture of globules and foils with lengths of ~30-50 nm (and thus much smaller than for pure C-S-H) were found. This effect presumably is owed to a higher amount of PCE adsorbed which leads to a thicker polymer layer on the C-S-H particles.

Fig. 5: TEM images of C-S-H precipitated in the presence of an IPEG-PCE polymer at 2.7 wt. % (top) and 6.7 wt. % (bottom) concentration at various ageing times.

The results suggest that, following a non-classical nucleation mechanism, early on C-S-H is formed as a metastable droplet which then transforms to the thermodynamically more stable, foil-like morphology. The IPEG-PCE delays the conversion to the nanofoils significantly.

3.3. Structure of early C-S-H

The XRD patterns of pure C-S-H synthesized at various ageing times are shown in **Fig. 6**. Immediately after precipitation and nucleation (0 and 5 minutes), a broad peak indicating a highly disordered structure was detected, suggesting amorphous character. While at 60 minutes of ageing, the diffraction pattern of semi-crystalline C-S-H (I) constituting an imperfect version of 1.4 nm tobermorite was clearly observed. The main hk0 reflections (100, 110, 200, 020) appear at 16.7, 29.0, 31.9 and 49.7 ° 2θ, respectively. Moreover, the 002 reflection can be found at 7.2 ° 2θ which signifies a d spacing between the silicate layers of 1.24 nm.

Fig. 6: XRD patterns of synthesized pure C-S-H obtained at 0, 5 and 60 minutes of crystallization, respectively.

The ^{29}Si MAS NMR spectra of pure C-S-H obtained from the precipitation are shown in **Fig. 7**. At very early crystallization of 0 and 5 minutes, the spectra show a broad peak characteristic for end-chain (Q^1, δ = -79 ppm), chain member (Q^2, δ = -85 ppm) and branching site (Q^3, δ = -93 ppm) silica tetrahedra. However, after 60 minutes of ageing, the branching units have disappeared, suggesting that only linear silicate chains are present in the C-S-H nanofoils. This result supports that the C-S-H globules obtained at very early crystallization exhibit branched silicate chains while the C-S-H nanofoils resulting from the conversion of the globules showed only linear silicate chains.

Fig. 7: ^{29}Si MAS NMR spectra of pure C-S-H precipitates obtained at 0, 5 and 60 minutes of ageing (left) and illustration of structural model of linear and branched silicate chains (right) present in the globular C-S-H particles and the C-S-H foils, respectively.

4. CONCLUSION

The initial nucleation and crystallization of C-S-H prepared by co-precipitation from $Ca(NO_3)_2$ and Na_2SiO_3 in the absence and presence of an IPEG-PCE superplasticizer was studied. It was found that initially a metastable precursor of C-S-H presenting globular morphology is formed which later converts to the C-S-H nanofoils following a non-classical nucleation mechanism. The presence of the PCE delays the conversion from globular to nanofoil-like C-S-H for several hours because of a layer surrounding the globules which presumably consists of PCE polymer. At high PCE concentration, transformation to the C-S-H nanofoils is strongly delayed for several days due to the thicker layer of adsorbed PCE polymer coating the globular C-S-H particles.

The globular precursor of C-S-H exhibits a highly disordered structure containing branched silicate chains. Whereas the C-S-H foils formed after the conversion show a layer structure of semi-crystalline C-S-H containing non-branched silicate chains.

REFERENCES

[1] Scrivener, K. and Nonat, A. (2011). Hydration of cementitious materials, present and future. *Cement and Concrete Research*, 41, pp. 651-665.

[2] Richardson, I.G. (1999). The Nature of C-S-H in Hardened Cements. *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 1131-1147.

[3] Taylor, H.F.W. (1997). *Cement Chemistry*. 2nd ed. London: Thomas Telford Publishing, pp. 142-159.

[4] Cölfen, H. and Antonietti, M. (2008). *Mesocrystals and Nonclassical Crystallization*,1st ed., Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., pp. 7-50.

[5] Rieger, J., Frechen, T., Cox, G., Heckmann, W., Schmidt, C. and Thieme, J. (2007). Precursor Structures in the Crystallization/Precipitation Processes of $CaCO_3$ and Control of Particle Formation by Polyelectrolytes. *Faraday Discuss*, 136, pp. 265-277.

[6] De Yoreo, J.J., Gilbert, P.U.P.A., Sommerdijk, N.A.J.M., Penn, R.L., Whitelam, S., Joester, D., Zhang, H., Rimer, J.D., Navrotsky, A., Banfield, J.F., Wallace, A.F., Michel, F.M., Meldrum, F.C., Cölfen, H. and Dove, P.M. (2015). Crystallization by Particle Attachment in Synthetic, Biogenic, and Geologic Environments. *Science*, 349, pp. 6247-6256.

[7] Uchikawa, H., Hanchara, S. and Sawaki, D. (1997). The Role of Steric Repulsion Force in the Dispersion of Cement Particles in Fresh Paste Prepared with Organic Admixture. *Cement and Concrete Research*, 27(1), pp. 37-50.

[8] Yoshioka, K., Sakai, E., Daimon, M. and Kitahara, A. (1997). Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers for Concrete. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(10), pp. 2667-2671.

[9] Plank J. and Hirsch C. (2003). Superplasticizer Adsorption on Synthetic Ettringite. In: *Seventh CANMET/ACI Conference on Superplasticizers in Concrete*. Berlin: ACI, pp. 283-298.

[10] Nicoleau L., Gädt T., Chitu L., Maier G. and Paris O. (2013). Oriented Aggregation of Calcium Silicate Hydrate Platelets by the Use of Comb-like Copolymer. *Soft Matter*, 9, pp. 4864-4874.

[11] Kanchanason V. and Plank J. (2017). Role of pH on the Structure, Composition and Morphology of C-S-H–PCE Nanocomposites and their Effect on Early Strength Development of Portland Cement. *Cement and Concrete Research,* 102, pp. 90-98.

[12] Kanchanason V. and Plank J. (2017). Effectiveness of a Calcium Silicate Hydrate – Polycarboxylate Ether (C-S-H–PCE) Nanocomposite on Early Strength Development of Fly Ash Cement. *Construction and Building Materials*, accepted.

Authors:

Dr. Vipasri Kanchanason

Prof. Dr. Johann Plank sekretariat@bauchemie.ch.tum.de

Technische Universität München, Lehrstuhl für Bauchemie

Lichtenbergstraße 4

85747 Garching bei München

H. Möller

Farbmessung zum Verständnis von Struktur und Eigenschaften von Zementphasen und Calciumsilikathydraten

1. Einleitung

Nicht nur für Weißzemente sondern auch für graue Portlandzemente ist die Farbe bzw. die Helligkeit des Bindemittels ein wichtiges Qualitätsmerkmal. Die vollautomatische Messung der Klinker- und Zementfarbe gehört im Produktionslabor moderner Zementwerke mittlerweile zur Routineanalytik. Farbe und Helligkeit haben sich in vielen Fällen nämlich als gute Kontrollgröße auch für die verfahrenstechnische Steuerung des Zementherstellungsprozesses erwiesen.

Im Rahmen der Entwicklung des neuartigen Bindemittels Celitement, das als reines Calciumhydrosilikat auch in heller weißer Farbe produziert werden kann, tauchten einige prinzipielle Fragen zur Farbigkeit bzw. dem Weißgrad von C-S-H-Phasen auf. Zur Farbe oder Helligkeit von reinen C-S-H-Phasen findet man, auch bei intensiver Literatursuche, keine publizierten Arbeiten. In der heutigen Zeit, wo nahezu über jedes noch so exotische Thema geforscht und publiziert wird, ist das eine erstaunliche Feststellung. Denn streng genommen ist es nicht die Farbe des Klinkers oder des Zementes die für den endgültigen Farbeindruck eines Betons oder Mörtels am Bauwerk verantwortlich ist, sondern die Farbe der gebildeten Hydratationsprodukte.

Für das Feld der Weißzemente gibt es einige, aber auch nicht wirklich zahlreiche, Veröffentlichungen zu den Mechanismen der Farbigkeit bzw. Helligkeit dieser speziellen Klinkertypen und den daraus hergestellten Zementen [2-6].

Beim Grauzement gibt es deutlich mehr publizierte Daten zu diversen Farbeffekten [7-16]. Meist werden diese im Zusammenhang mit Problemen um braune oder helle Kerne von Klinkergranalien diskutiert. Manchmal treten Farbprobleme durch reduzierenden Brand auf, teilweise werden auch die Kühlbedingungen in Vorkühlzone oder Klinkerkühler verantwortlich gemacht. Die speziellen Eigenschaften der im industriellen Klinkerherstellprozess produzierten Vertreter der Mischkristallreihe um den Brownmillerit (C_2F bis C_4AF), von denen zahlreiche Aspekte der Farbigkeit von Grauzement abhängen, wurden in mehreren Arbeiten diskutiert [17-20]. Verglichen mit anderen Bereichen der Zementchemie ist wissenschaftlich aussagekräftige Literatur aber auch auf diesem Gebiet eher spärlich.

An den Universitäten spielt die Farbmessung von Zementen, oder besser wäre noch die Messung diffuser UV-VIS Reflexionsspektren, derzeit keine Rolle. Das ist sehr bedauerlich, denn die Erfahrung aus der industriellen Produktionspraxis zeigt, dass viele interessante Informationen zur Klinkerchemie indirekt in solchen Daten enthalten sein können.

Da detaillierte Kenntnisse über Mechanismen der Farbentstehung und Farbmetrik in der Baustoffbranche nicht immer vorausgesetzt werden können, soll im Folgenden auch die Darlegung der wichtigsten theoretischen Grundlagen ausreichend Raum finden. Es sei aber schon im Vorfeld darauf hingewiesen, dass dieses extrem breite Themenfeld unmöglich in einem einzigen Beitrag abgehandelt werden kann.

Da ein Verständnis wichtiger Grundlagen aber hilfreich ist, wird erst nach deren Darstellung die Farbigkeit von Weißzementen, Grauzementen und dann ein ausgewähltes Thema aus dem Bereich der Betontechnik diskutiert. Abgeschlossen wird mit Betrachtungen zur Farbigkeit von C-S-H-Phasen am Beispiel des neuartigen Calcliumhydrosilikates Celitement.

Fleckige Sichtbetone oder Verfärbungen des Betons durch Korrosionsprozesse der Bewehrung, Ausblühungen und andere Mechanismen die natürlich auch eine hohe Praxisrelevanz aufweisen, sind nicht Gegenstand dieses Artikels.

Leider ist die Darstellung farbiger Grafiken und Bilder im vorliegenden Tagungsband nicht möglich. Das ist für einen Beitrag zum Thema Farbigkeit natürlich besonders bedauerlich, daher sei auf die Folien des entsprechenden Hauptvortrags verwiesen.

2. Grundlagen

Zum besseren Verständnis der Farbeigenschaften zementgebundener Systeme sollen einige Grundlagen zu den Mechanismen der Farbwahrnehmung und Farbmetrik beschrieben werden. Hier ist ein prinzipielles Verständnis der Mechanismen sowohl von Absorption als auch der Reflexion von Licht hilfreich. Alle farbigen Effekte die z.B. auf einer Emission von Licht (Phosphoreszenz, Luminiszenz, Flammenfärbung, etc.) beruhen sind für handelsübliche Baustoffe nahezu irrelevant.

2.1 Additive und subtraktive Farbgebung

Bei der Diskussion der Farbigkeit kann Verwirrung aufkommen, wenn unterschiedliche wissenschaftliche Disziplinen wie Chemiker, Physiker, Spektroskopiker oder Materialwissenschaftler, ihre unterschiedlichen Sichtweisen auf die gleichen Fragestellungen anwenden. Für den Menschen sichtbares Licht stellt nur einen kleinen Ausschnitt aus dem Spektrum der elektromagnetischen Strahlung dar (Abb.2).

Während ein Künstler einen Farbton verbal beschreibt („blutrot“), nutzt der Physiker die Photonenenergie [eV], der Chemiker spricht von der Wellenlänge des Lichtes [nm] und der Spektroskopiker verwendet üblicherweise die Wellenzahl [cm^{-1}]. Alle meinen das Gleiche, verwenden aber die in Ihrem Fachgebiet jeweils üblichen Einheiten und Bezeichnungen.

(ca.) Farbton	Wellenzahl in $\bar{v}$ cm $^{-1}$	Energie E pro Photon in eV	Wellenlänge in λ nm	Wellenfrequenz ν in THz
Violett	26.316 – 23.810	3,26 – 2,955	380 – 420	789,5 – 714,5
Blau	23.810 – 20.408	2,95 – 2,535	420 – 490	714,5 – 612,5
Grün	20.408 – 17.391	2,53 – 2,165	490 – 575	612,5 – 522,5
Gelb	17.391 – 17.094	2,16 – 2,125	575 – 585	522,5 – 513,5
Orange	17.094 – 15.385	2,12 – 1,915	585 – 650	513,5 – 462,5
rot	15.385 – 13.333	1,91 – 1,655	650 – 750	462,5 – 400,5

Abbildung 1: Bereiche des sichtbaren Spektrums und Einheiten wichtiger spektraler Kenngrößen (Wikipedia).

Manchmal verwirrt auch die Tatsache, dass es für den vom menschlichen Auge letztendlich wahrgenommenen Farbeindruck auch noch zwei unterschiedliche Entstehungsmöglichkeiten gibt. Wenn durch einen elektronischen Absorptionsprozess in der Materie dem weißen Sonnenlicht, das bekanntlich eine Mischung vieler Energien („Farben“) des sichtbaren Spektrums darstellt, Photonen eines sehr eingeschränkten Energiebereichs, z.B. von 2,0 eV (was einer Wellenlänge von 580 nm oder der Spektralfarbe „Gelb“ entspricht) entzogen werden, erscheint das Ergebnis dem Auge „Blau“. Man spricht dann von subtraktiver Farbmischung. Dieser Effekt ist für die im Folgenden zu betrachtenden Mechanismen besonders wichtig. Es gibt aber auch noch den Begriff der additiven Farbmischung, bei dem Farben durch Mischung von wenigen Primärfarben entstehen.

Das ist vielleicht von früher als RGB-Monitore bezeichneten Computerbildschirmen bekannt. Dort werden Zwischenfarben durch Mischung der drei Grundfarben **R**ot-**G**rün-**B**lau erzeugt. Auch der Wassermalkasten aus der Schulzeit dürfte als Beispiel für die Möglichkeiten einer additiven Farbmischung noch hinlänglich bekannt sein.

Abbildung 2: Subtraktive und additive Farbmischung (C. Röhr, 2012 Univ. Freiburg-Seminar „Blau gemacht")

Wenn also die Überlagerung von Energien (bzw. Wellenlängen) z.B. im RGB Farbraum betrachtet werden, können prinzipiell beide Effekte (Subtraktion und Addition) für die resultierende Farbwahrnehmung maßgeblich sein. Ein bekanntes Beispiel ist die Frage, warum die Zitrone gelb ist. Eine einfache Erklärung ist folgende:

Die Oberfläche der Zitrone absorbiert üblicherweise Licht mit einer Energie die der Spektralfarbe „Blau" bis „Blau-Violett" entspricht. Die Zitrone reflektiert die verbleibenden roten und grünen Anteile des Lichtes ins menschliche Auge, wo sie sich zum bekannt gelben Farbeindruck der Zitrone addieren.

Abbildung 3: Farbkreis nach Newton

Um sich die aus der Absorption einer Spektralfarbe ergebende Komplementärfarbe, also die Farbe die man nach einer Absorption von Teilen des sichtbaren Spektrums dann tatsächlich sieht, herleiten zu können, gibt es den nützlichen Farbkreis nach Newton (Abb.4).

Wird Licht einer bestimmten Energie absorbiert die z.B. der Spektralfarbe „Blau-Violett" entspricht (vergl. Bsp. Zitrone), erscheint der Körper in der, dem Farbkreis genau gegenüberliegenden, Abschnittsfarbe. In diesem Fall also Gelb. Der Farbkreis ist für viele Erklärungen der Farbeffekte von Baustoffen sehr nützlich. Die absorbierte Spektralfarbe darf dabei nicht mit der wahrgenommenen Komplementärfarbe verwechselt werden.

Wenn der Physiker also von einer Absorption bei 2,7 eV spricht, der Chemiker dem eine Wellenlänge von etwa 450 nm zuordnet und der Spektroskopiker die Strahlung mit einer Wellenzahl von 22.000 cm^{-1} kennzeichnet, meinen sie das Gleiche, zumindest wenn es um Effekte geht bei denen „blaues Licht" absorbiert wird. Wichtig für den menschlichen Betrachter ist aber allein der resultierende Farbeindruck, der im gewählten Beispiel dann irgendwo im Bereich der Farbe „Gelb" liegt.

Abbildung 4: Farbeindruck und absorbierte Lichtenergie in verschiedenen Maßeinheiten.

Abbildung 5: Das L-a-b System zur Farbmessung

Um Farbinformationen in Zahlen ausdrücken, speichern und vergleichen zu können, gibt es zahlreiche Systeme. Als besonders nützlich hat sich das L-a-b System erwiesen. Der sog. Weißgrad wird mit dem Parameter L, einer Zahl zwischen L=0 für schwarz bis L=100 für Weiß, ausgedrückt. Der zweite Parameter a würde bei negativen Werten einer Grünfärbung, ein positives a einer Rotverfärbung entsprechen. Der dritte Parameter b beschreibt bei positiven Werten den Grad einer Gelbfärbung.

In der Laborpraxis der Baustoffkontrolle haben sich Farbmessgeräte etabliert die in Stahlringe gepresste Baustoffe meist nach diesem genormten System charakterisieren. Das ist praktisch und schnell, wobei die Reduktion der spektralen Farb- und Helligkeitsinformation auf nur drei Parameter aber selbstverständlich nicht den gleichen

Informationsgehalt hat wie ein vollständiges diffuses Reflexionsspektrum im UV/VIS-Bereich

2.2 Absorption von Lichtenergie in Baustoffen

Aus Sicht eines Baustoffchemikers kann man vier grundlegende Mechanismen unterscheiden, die Auswirkungen auf eine Absorption von Lichtenergie durch Materie haben [1]. Die eingekreisten Farbtöne aus Abbildung 1 sind für die weitere Diskussion besonders wichtig.

Farbton	LF/KF	MO	HL	CT
Weiß			›	
Gelb	›	›	›	›
Rot	›	›	›	›
Grün	›	›		
Blau	›	›		›
Braun		›	›	
Schwarz		›	›	
	LigandenFeld KristallFeld	Molekülorbitale	HalbLeiter	Charge-Transfer

Abbildung 6: Farbe und Mechanismen der Lichtabsorption

Letztlich handelt es sich immer um durch Lichtenergie, also Photonen, erzwungene Übergänge von Elektronen zwischen zwei unterschiedlichen Energieniveaus. Sehr bekannt sind Farbeffekte die durch elektronische *Übergänge in einzelnen Atomen*, meist zwischen den sog. d- oder f-Orbitalen von Nebengruppenmetallen, entstehen. Auf solchen „intra-shell" Energieabsorptionen beruht die Farbigkeit vieler wässriger Metallkomplexe. Ein Beispiel ist z.B. die grünliche Farbe des Hexaqua-Eisen(II)komplexes $Fe[H_2O]_6^{2+}$.

Aber auch die Färbung von Weißzementen durch den Einbau von Fremdionen in die Kristallgitter der Calciumsilikate und Aluminate kann mit elektronischen Übergängen in einzelnen Atomen erklärt werden. Statt der Wassermoleküle im wässrigen Komplex sind die eingebauten Nebengruppenelemente in den Klinkerphasen in diesem Fall von Sauerstoffatomen (O^{2-}) als „Liganden" umgeben. Ein Beispiel sind [FeO_6]-Oktaeder und [FeO_4]-Tetraeder, welche im Brownmillerit wichtige Strukturelemente der Farbigkeit darstellen. Die „Liganden" bzw. die unmittelbare kristallographische Nachbarschaft der unterschiedlich koordinierten Metallatome (das „Kristallfeld") verändert deren interne atomare Energieniveaus. Die Energiedifferenzen zwischen diesen Niveaus bestimmen, welche Lichtenergie für einen elektronischen „intra shell"-Übergang durch Absorption benötigt wird. Im Fall der wässrigen Komplexe spricht man von Änderungen der atomaren Energieniveaus durch „*Ligandenfeldeffekte*", im Fall der Festkörper meist von „*Kristallfeldeffekten*". Farbeffekte einzelner Metallatome, variiert meist durch das Liganden- oder Kristallfeld, sind häufig der Grund für Grün- und Blaufärbungen (vergl. Abb.1).

Vom Einzelatom führt ein weiterer Weg zur Farbigkeit von Materie über die elektronischen Eigenschaften von Molekülen. Statt Energieniveaus einzelner Atomorbitale betrachtet man in diesem Fall die elektronischen Eigenschaften, Symmetrien und Energieniveaus sog. *Molekülorbitale (vergl. Abb.1)*. Diese ergeben sich aus den unterschiedlichsten Kombinationen der Atomorbitale aller Molekülbausteine. Sie weisen, ähnlich wie einzelne Atomorbitale, häufig unterschiedliche Energieniveaus auf. Auf ein prominentes Beispiel wird im Rahmen der Blaufärbung von hüttensandhaltigen Betonen in diesem Beitrag noch genauer eingegangen. Zumindest was die mögliche Palette der erzeugten Farbtöne betrifft, sind die Übergänge zwischen Molekülorbitalen sehr variabel.

Betrachtet man die Wechselwirkungen von Licht nicht nur in Atomen oder Molekülen sondern generell in räumlich ausgedehnten Festkörpern, werden die Modellvorstellungen der Festkörperphysik zu Bandstrukturen und Halbleitern für ein besseres Verständnis der Farbigkeit wichtig. In diesem Erklärungsansatz regen Photonen ebenfalls Übergänge von Elektronen an, diesmal aber nicht in einzelnen Atomen oder Molekülen, sondern in den *„Leitungsbändern“* dreidimensionaler Kristallstrukturen. Diese lassen sich aus Kombinationen der Atom- oder Molekülorbitale großer periodischer Strukturen meist kristalliner Feststoffe ableiten.

Die Festkörperphysiker sprechen dann z.B. von Übergängen zwischen dem „*Valenzband*“ und dem „*Leitungsband*“ [39,40]. Je nachdem wie groß die „Bandlücke“ zwischen diesen beiden Energieniveaus ist, werden Photonen unterschiedlichster Energie benötigt um Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband zu befördern und so ggf. eine Farbigkeit durch Absorption zu erzeugen. Diese Betrachtungsweise ist ein hilfreiches Modell insbesondere zur Erklärung zahlreicher dunkler Feststoffe. Im Portlandzement insbesondere für die bekannte Klinkerphase C_4AF bzw. Brownmillerit. Diese spielt eine entscheidende Rolle bei der Farbigkeit (Grauwert) von klassischen Portlandzementen. Halbleitereffekte sind aufgrund der Tatsache, dass es sich um Übergänge zwischen ganzen Energiebändern mit vielen Energieniveaus handelt, häufig für einen braunen oder schwarzen Farbeindruck (schwarz = Absorption ganzer Energiebereiche des sichtbaren Lichtes) verantwortlich.

Der Vollständigkeit halber sei noch eine vierte Möglichkeit, nämlich sog. Charge-Transfer Übergänge (CT-Übergänge) genannt. Dabei spielen kombinierte elektronische Übergänge zwischen Atomorbitalen von Metallatomen und/oder Ihrer nächsten Ligandenumgebung eine Rolle. Diese Übergänge führen häufig zu sehr intensiven Färbungen. Bekannt für CT-Effekte sind z.B. Manganate und Chromate. Aber auch die in vielen Farbvariationen vorliegenden Eisenoxidpigmente (z.B. Hämatit Fe_2O_3) beruhen auf intensiven Charge-Transfer Übergängen. Diese führen häufig zu intensiv gelben oder roten Färbungen.

Für den Baustoff Beton ist dieser Mechanismus also für den ärgerlichen Fall relevant, das Rostfahnen aus einer Metallkorrosion der Bewehrung oder Stahlschalung die

schöne Sichtbetonfassade verschandeln. Auf solche Effekte wird, genau wie Verfärbungen durch Veränderungen der Oberflächenstruktur von Betonen oder Verunreinigungen, an dieser Stelle nicht eingegangen. Für die Helligkeit eines Baustoffes spielt über die Partikelgröße der farbgebenden Komponenten, indirekt also die „Rauhigkeit“ und somit das Reflexionsvermögen der Oberfläche, ebenfalls eine wichtige Rolle. Dieser Aspekt ist z.B. in [42] ausführlich beschrieben und wird an dieser Stelle daher nicht weiter diskutiert.

Ganz grob kann man alle Farben von Pigmenten und Baustoffen also den zuvor beschriebenen vier Grundmechanismen elektronischer Übergänge zuordnen.

2.4 Ligandenfeld - Kristallfeld

2.4.1 Fremdioneneinbau und Farbigkeit

Insbesondere bei Weißzementen, aber durchaus auch bei Grauzementen, können im Kristallgitter der Klinkerphasen eingebaute Fremdionen teilweise starke Farbeffekte durch Absorption von Lichtenergie hervorrufen. Zum besseren Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse soll an dieser Stelle der Begriff der *Kristallfeld- bzw. Ligandenfeldaufspaltung*, der hierbei eine wichtige Rolle spielt, beispielhaft erklärt werden.

Betrachtet man ein einzelnes isoliertes Eisen(III)ion (Fe^{3+}) so verfügt es über insgesamt fünf energetisch gleiche Valenzelektronen. Bei gleicher Energie spricht man von einer „Entartung“ der entsprechenden elektronischen Energieniveaus. Setzt man dieses Ion einem homogenen elektromagentischen Feld aus, werden alle fünf Valenzelektronen energetisch um den gleichen Betrag angehoben. Ist das äußere Feld welches auf das Eisenatom einwirkt aber nicht homogen, sondern wird z.B. durch sechs Liganden erzeugt die das Zentralatom oktaedrisch umgeben, führt die unterschiedliche räumliche Geometrie der Atomorbitale des Eisenatoms, oder besser gesagt die unterschiedliche Form der grafischen Darstellung von Aufenthaltswahrscheinlichkeiten seiner Elektronen, zu einer energetischen Aufspaltung dieser zuvor „entarteten“ Energieniveaus. Zwei Orbitale mit Valenzelektronen des Eisenatoms zeigen in einem oktaedrischen Kristallfeld nämlich direkt auf die Liganden, die anderen drei Orbitale sind räumlich zwischen die Liganden ausgerichtet.

Abbildung 7: Ligandenfeldaufspaltung am Beispiel eines Eisenions im oktaedrischen Ligandenfeld

Die beiden direkt auf die Liganden ausgerichteten Orbitale haben im Oktaederfeld ein etwas höheres Energieniveau als die Atomorbitale, die räumlich zwischen den als punktförmig angenommen Liganden des Oktaeders angeordnet sind. Dieser Energieunterschied wird in der Komplexchemie [41] als „*Ligandenfeldaufspaltung*“, im Festkörper als „*Kristallfeldaufspaltung*“ des Zentralatoms (hier Fe^{3+}) bezeichnet. Liegt diese Energiedifferenz gerade im Bereich des sichtbaren Lichtes, können Absorptionen von Photonen stattfinden die Elektronen vom tieferen ins höhere Energieniveau befördern. Es sind diese elektronischen Übergänge die zu den noch zu diskutierenden Farbeffekten einzelner Atome im Kristallgitter auch von Klinkerphasen führen.

2.4.2 Einfluss der Oxidationsstufe bzw. der Ladung des Metallatoms

Die Größe der Energieaufspaltung der Atomorbitale im elektromagnetischen Feld der Liganden definiert also die resultierende Farbe nach einer Absorption von Lichtenergie. Sie wird aber nicht nur von der Geometrie sondern auch von der Oxidationsstufe des Zentralatoms bestimmt. Ein bekanntes Beispiel sind die wässrigen Komplexe von V^{3+} und V^{2+}. Die höhere Oxidationsstufe des dreifach positiven Vanadiums führt zu einer „großen“ Ligandenfeldaufspaltung von 2,9 eV. Das entspricht einer Lichtabsorption im blauen Spektralbereich und ruft so eine gelbe Färbung des Vanadium(III)Komplexes hervor (vergl. Abb. 4, Farbkreis). Das zweiwertige Vanadium zeigt bei gleicher Ligandengeometrie eine deutlich kleinere Ligandenfeldaufspaltung von etwa 2,1 eV.

$[V(H_2O)_6]^{3+}$
V(III) = d^2 Ion

Violettes Licht absorbiert
Der Komplex erscheint gelb

$[V(H_2O)_6]^{2+}$
V(II) = d^3 Ion

Gelbes Licht absorbiert
Der Komplex erscheint violett

e_g, Δ_{oct}, t_{2g}

Δ groß
ca. 2,9 eV für V^{3+}

Δ klein
ca. 2,1 eV für V^{2+}

UV-Vis-Spektrum λ[nm] E[eV]: 800 1.5; 700 1.7; 600 2.0; 500 2.4; 400 3.0 — sichtbares Licht — Farbeindruck — V^{2+}, V^{3+}

Hochgeladene, kleine Kationen erhöhen die LF-Aufspaltung!

Abbildung 8: Einfluss der Ladungsdichte des Zentralatoms auf die Größe des Ligandenfeldaufspaltung

Diese Energie entspricht Licht im gelb-grünen Spektralbereich des sichtbaren Spektrums und der Komplex erscheint dem Betrachter daher violett.

Diese Effekte der unterschiedlichen Oxidationsstufen von Atomen auf die Energieniveaus ihrer Valenzelektronen, werden später noch für das Verständnis der unterschiedlichen Färbungen durch Eisen(II) und Eisen(III) in Klinkerphasen wichtig werden.

complex	colour
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$	blue
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	pink
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	green
$[V(H_2O)_6]^{2+}$	green
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	violet*
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	pale violet**
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	colourless

plexe

Die Oxidationsstufe, bzw. eigentlich die Ladungsdichte als Verhältnis der Größe eines Ions zur Ladung, spielt also ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Größe der Liganden- bzw. Kristallfeldaufspaltung. Wässrige Eisen(II) Komplexe sind grünlich, wässrige Eisen(III)komplexe dagegen blass violett. Das kleine und hochgeladene Al^{3+} Ion hat dagegen eine so große Ligandenfeldaufspaltung im Hexaquakomplex, dass die für Absorptionsübergänge nötige Energie außerhalb des sichtbaren Spektralbereiches liegt. Wässrige Hydratkomplexe des Al^{3+} sind daher farblos.

2.4.3 Die spektrochemische Reihe der Liganden

Bei gleichem Zentralatom und identischer Ladung spielt bei den wässrigen Metallkomplexen zudem die Art der Liganden für die absolute Höhe der energetischen Aufspaltung der Atomorbitale eine Rolle. Man spricht vom Einfluss der spektrochemischen Reihe der Liganden. Als Beispiel sei das oktaedrisch koordinierte Cr(III) Ion genannt das, abhängig von der Art des Liganden im oktaedrischen

Chromkomplex, seine Farbe wechselt. Vom Fluorid als Ligand mit kleiner Ligandenfeldaufspaltung und blau-grüner Farbe, über das Wassermolekül das einen violetten Komplex bildet, bis hin zum sehr starken Ligandenfeld in Gegenwart von Cyanid-Ionen mit einer dann Gelb-Grünen Farbe, verändert sich die Farbe im entsprechenden Chromkomplex abhängig vom jeweiligen Ligandentyp. Vom Beginn bis zum Ende der spektrochemischen Reihe wächst üblicherweise das Potential zur Ligandenfeldaufspaltung.

Abbildung 10: Einfluss der spektrochemischen Reihen auf die Farbigkeit von wässrigen Chromkomplexen

Für die Farbe von Zementen und auch C-S-H Phasen bleibt festzuhalten, dass die Position des Sauerstoffions (hier als ox^{2-} bezeichnet) in der „spektrochemischen Reihe" der Liganden zwischen Hydroxyl (OH^-) und Wassermolekülen (H_2O) angeordnet ist.

2.4.4 Symmetriebedingte Auswahlregeln und Farbintensität (Extinktionskoeffizienten)

Neben der Farbe ist natürlich auch die Intensität des Farbeindrucks ein wichtiger praktischer Aspekt. Diese wird über den Extinktionskoeffizienten ε beschrieben. Hier ist neben der Konzentration zu berücksichtigen, dass aufgrund symmetriebedingter Auswahlregeln zwischen den Atomorbitalen nicht jeder Übergang zwischen Energieniveaus von Atom- oder Molekülorbitalen quantenmechanisch erlaubt ist. In ideal oktaedrischen Komplexen gilt beispielsweise die sog. „Laporte-Regel“ welche besagt, dass in zentrosymmetrischen Komplexen viele „Intra-Shell“- Übergänge des Zentralatoms symmetriebedingt verboten sind. Dies gilt für eine tetraedrische Koordination, bei der kein sogenanntes Inversionszentrum vorliegt, nicht.

Abbildung 11: Einfluss der Symmetrie auf die Farbintensität

Im Ergebnis absorbieren tetraedrisch koordinierte Metallatome Licht üblicherweise mit Extinktionskoeffizienten die bis zu hundertmal größer sind als bei oktaedrischer Koordination des gleichen Metallions. Das ist beim Einbau von Spurenelementen in die unterschiedlichen kristallographischen Positionen der Mineralphasen von Klinkern später noch zu beachten. Nun wurden zuvor oktaedrische Komplexe erwähnt die durchaus farbig waren. Das scheint ein Widerspruch zu der genannten Auswahlregel zu sein. Sind die Übergänge also verboten oder nicht? Die gezeigten Farben oktaedrischer Komplexe sind kein Widerspruch zur Laporte-Regel. Denn diese strengen Regeln werden z.B. durch Molekülschwingungen aufgeweicht. Eine ideal oktaedrische Koordination ist nämlich streng genommen nur im zeitlichen Mittel der thermisch bedingten Atombewegungen verwirklicht. Wie extrem die reine Symmetrie der Liganden die Farbintensität aber dennoch beeinflussen kann, zeigt wieder das Beispiel der wässrigen Chromkomplexe.

Während der Chromkomplex mit sechs Ammoniakliganden (blaue Kugeln Abb.12) eine starke Ligandenfeldaufspaltung zeigt und gelblich ist, reicht der Austausch eines einzigen NH_3-Moleküls gegen Chlorid aus, um sowohl die Gesamtfarbe des Komplexes als auch die Farbintensität massiv zu ändern(vergl. Abb.12).

$O_2^{2-} < I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N3^- < F^- < NCO^- < OH^- < ONO^- < ox^{2-} < H_2O < NCS^- < NC^- <$ py $<$
$NH_3 <$ en $<$ diby $<$ phen $< NO_2^- < CNO^- < CN^- <$ CO

Abbildung 12: Ligandensymmetrie und Farbigkeit am Beispiel eines Chromkomplexes

2.4.5 Unterschiede kristalline und amorphe Festkörper

Nach diesen ganzen Grundlagen der Komplexchemie, die aber wichtig sind um die zu diskutierenden Effekte in den Baustoffen besser verstehen zu können, noch ein Wort zum kristallinen oder amorphen Festkörper. Im Prinzip gelten die Modelle der Komplexchemie, also des Ligandenfeldes, auch im Festkörper. Statt H_2O-Molekülen im wässrigen Komplex, sind die Metallatome in Festkörpern, wie z.B. bei den Calciumsilikaten, dann von Sauerstoffatomen O^{2-} als „Liganden“ umgeben. Statt einzelner Orbitale des Komplexchemikers betrachtet der Festkörperphysiker die Kombination von Milliarden Atomorbitalen in Festkörperstrukturen und fasst diese zu ganzen Energiebändern zusammen. Anstatt also Elektronen von einem Atomorbital ins nächste anzuregen, bewegen sich die Elektronen im Festkörper der Physiker modellhaft in Leitungsbändern, die aus vielen eng beieinanderliegenden Energie-Niveaus der Einzelatome bestehen.

Fig. 2: The effect of decreasing M-A bond lengths in octahedral MA_6 units in the formation of (a) an aqueous complex and (b) a simple solid, reproduced from [4]

Abbildung 13: Abhängigkeit der Bandlücke bzw. Liganden/Kristallfeldes vom Abstand Metall-Akzeptor [39].

Ganz prinzipiell gilt aber auch im Festkörper eine aus der Komplexchemie bekannte Regel die besagt, dass kürzere Atomabstände zwischen Metallatom M und Akzeptor- bzw. Ligand, generell zu einem Anstieg der sog. Bandlücke, also dem festkörperchemischen Äquivalent der Kristallfeld- oder Ligandenfeldaufspaltung, führen (Abb.13).

3. Farbigkeit von Weißzementen

Nach diesen ganzen Grundlagen nun zum ersten Baustoffsystem das für eine bauchemische Tagung wie der IBAUSIL praktisch relevant ist, dem Weißzement. Mit den soeben beschriebenen theoretischen Grundlagen sollten einige der nun beschriebenen Effekte leicht verständlich sein. Weißzementklinker zeichnen sich meist durch eine leicht grünliche Färbung aus. Hierfür gibt es gleich mehrere Gründe. Der wichtigste liegt in Spuren von Chrom, welches als Fremdion in die Kristallgitter der Calciumsilikate des Weißzementklinkers eingebaut werden kann. Aus der Glasindustrie ist schon lange bekannt, dass Chromsalze oxidische Gläser grün färben. Die Hersteller von Weißzementen versuchen den Eintrag von stark färbenden Spurenelementen wie Chrom aber auch Eisen oder Mangan aus den eingesetzten Rohstoffen möglichst zu vermeiden. Die spezielle elektronische Struktur des Chromatoms die Möglichkeit stark unterschiedlicher Oxidationsstufen (Cr^{3+}/Cr^{6+}) ermöglicht ganz besonders starke intra-shell Absorptionseffekte mit hohen Extinktionskoeffizienten und starke Charge-Transfer Effekte. Für dieses Element reichen daher Konzentrationen im ppm-Bereich aus um eine deutliche Grünfärbung des Weißzementklinkers erzeugen.

Der Grund liegt in einer intensiven Absorptionsbande des Chromions mit einem Maximum bei etwa 27.000 Wellenzahlen [cm^{-1}] oder, wie der Physiker sagen würde, einer Lichtabsorption in einem Energiebereich zwischen 3,0 und 3,2 eV. Dies entspricht Licht der Spektralfarbe violett. Dem Farbkreis (Abb.14 oben links) kann man entnehmen das eine Absorption im violetten Bereich des sichtbaren Spektrums einen für das Auge sichtbaren grünen Farbeindruck erzeugt.

Intensive **Absorption des Cr zwischen 350-420 nm (violett)** führt zur Komplementärfarbe grün bis gelb-grün

Complementary colors are across the color wheel from each other.

Tab 2: Bandenparameter und ihre Temperaturabhängigkeit für Cr^{6+}/Cr^{3+} im Kalk-Natron-Silicat-Glas.

	Position (in 1000 cm^{-1})	**Intensität (in cm^{-1})**	**Halbwertsbreite (in 100 cm^{-1})**
Bande 1	27,397–0,0014·T	1,715–0,0009·T	2,7625+0,0006·T
Bande 2	23,622–0,0002·T	0,225–0,0009·T	1,7662+0,0003·T
Bande 3	15,290–0,0013·T	0,146–0,0013·T	1,5713–0,0011·T

(ca.) Farbton	Wellenzahl in $\bar{v}$ cm^{-1}	Energie E pro Photon in eV	Wellenlänge in λ nm	Wellenfrequenz v in THz
Violett	26.316 – 23.810	3,26 – 2,955	380 – 420	789,5 – 714,5
Blau	23.810 – 20.408	2,95 – 2,535	420 – 490	714,5 – 612,5
Grün	20.408 – 17.391	2,53 – 2,165	490 – 575	612,5 – 522,5
Gelb	17.391 – 17.094	2,16 – 2,125	575 – 585	522,5 – 513,5
Orange	17.094 – 15.385	2,12 – 1,915	585 – 650	513,5 – 462,5
rot	15.385 – 13.333	1,91 – 1,655	650 – 750	462,5 – 400,5

Abbildung 14: Erklärung der Grünfärbung von Weißzementklinker durch die Cr-Absorption bei ca. 27.000 cm^{-1}

Dieser Effekt ist lange bekannt und wurde schon vor dreißig Jahren durch Versuche zur Dotierung von Weißzementrohmehl mit Chrom experimentell nachgestellt [3,4]. Der Weißgrad L sinkt mit steigendem Einbau von Chrom in die Kristallstruktur der Klinkerphasen des Weißzementes deutlich ab. Gleichzeitig nimmt der a-Parameter stark negative Werte an, d.h. das Material erhält den bereits beschriebenen Grünstich.

L- Wert beim Einbau von Cr

a- Wert beim Einbau von Cr

Mol Cr/kg Klinker

ZKG (40) Nr.12 1987 S. 589-597 D. Kupper und W. Schmidt-Mell

Abbildung 15: Effekt des Einbaus von Cr in Weißzementklinker [3,4]

Es gibt aber noch einen weiteren Grund für die leicht grünliche Farbe von Weißzementklinker, selbst wenn Chromverunreinigungen vollständig vermieden werden könnten. Dafür sei auf die, zu Beginn bereits genannte, leicht grünliche Farbe wässriger Eisen(II)komplexe verwiesen. Auch Eisen(II) Ionen in einem oktaedrischen Kristallfeld können nämlich Licht im violett-purpurnen Bereich absorbieren. Nicht so stark und intensiv wie beim Chromatom, aber intensiv genug um eine vom Auge wahrnehmbare Grünfärbung zu erzeugen. Ideal oktaedrisch koordiniertes Fe^{2+} würde bei einer typischen Kristallfeldaufspaltung im Festkörper leicht bläulich erscheinen.

Ist auch noch Eisen(III) zugegen, was in der Praxis der Klinkerherstellung kaum zu vermeiden ist, wird von dieser Oxidationsstufe in den relevanten Koordinationspolyedern Lichtenergie absorbiert die zu einer gelblichen Färbung führt. Mit dem Mechanismus der additiven Farbmischung ergibt die Kombination von Gelb (Fe^{3+}) und Blau (Fe^{2+}) wiederum Grün. Ähnliche Effekte kennt man vom sog. „Green rust". Dabei handelt es sich um eine strukturell verzerrte und durch Fe^{3+} verunreinigte Variante des extrem oxidationsempfindlichen, im kristallinen Reinzustand völlig weißen, $Fe(OH)_2$. Dieses kristallisiert in der auch vom $Ca(OH)_2$ bekannten Brucitstruktur und besteht aus oktaedrisch von Hydroxylionen koordinierten Fe^{2+} Ionen [43]. Eisen in seinen beiden Oxidationsstufen spielt im Weißzement also ebenfalls eine Rolle was die typische Grünfärbung anbetrifft. Ganz schlecht für den Farbeindruck von Weißzementklinker ist der überwiegende Einbau Eisen(III)-Ionen in die Calciumsilikate. Durch den resultierenden Gelbstich (b-Wert) sinkt auch der L-Wert dramatisch.

Die Hersteller von Weißzement versuchen im Produktionsprozess eine Bildung des dreiwertigen Eisens daher möglichst zu vermeiden. Je mehr Eisen im Weißzementrohmehl vorhanden ist und je mehr es prozessbedingt in seiner dreiwertigen Oxidationsstufe vorliegt, umso dunkler und gelbstichiger wird der

Abbildung 17: Effekt des Einbaus von Fe in Weißzementklinker auf die Farbe [3]

Weißzementklinker. Der Einfluss von Eisen(II) auf die Farbe ist damit verglichen fast harmlos. Das ist, neben dem Bestreben stark färbendes Chromat (Bildung von Cr^{6+}) zu vermeiden, der Hauptgrund, warum beim Brennen von Weißzementklinker versucht wird möglichst <u>reduzierend</u> zu brennen. So will man erreichen, das unvermeidliche Spuren von Eisenatomen aus den Rohstoffen (angestrebt werden z.B. RFA-Gehalte < 0,30% Fe_2O_3 im Klinker) möglichst vollständig in zweiwertiger Oxidationsstufe in die

Abbildung 16: Unterschiedliche Absorptionen von oktaedrisch koordiniertem Fe^{2+} und Fe^{3+}

Kristallstrukturen eingebaut wird. Diese Oxidationsstufe ist deutlich schwächer färbend als Eisen(III) (s.Abb.17). Um eine Oxidation des Fe^{2+} zu Fe^{3+} beim Abkühlvorgang zu vermeiden, muss die Klinkerkühlung beim Weißzementverfahren daher ebenfalls entsprechend angepasst werden. Günstig wären zudem sehr große Klinkergranalien, die den Granalienkern gut gegen Oxidation schützen würden. Wegen der geringen Schmelzphase im Weißzementprozess ist es aber schwierig gut granulierenden, groben Weißzementklinker zu erzeugen.

Der Unterschied in der Farbigkeit zwischen zwei- und dreiwertigem Eisen ist aus den Spektren dieser beiden Eisenionen leicht verständlich (vergl. Abb.17). Während Eisen(II)ionen im Bereich des sichtbaren Lichtes nur schwache Absorptionen, üblicherweise bei Wellenzahlen um 13.000 cm^{1-} aufweisen, absorbiert Eisen(III) im Bereich von 19-24.000 cm^{-1}, was dem blauen Spektralbereich entspricht. Im Farbkreis findet sich der Absorption in Blau der Bereich Gelb-Orange gegenüber. Die resultierende Klinkerfarbe von Weißzement, beim Vorliegen von viel Fe^{3+} , liegt daher wie geschildert im gelblichen Farbton.

Es gibt Veröffentlichungen und Patente im Bereich der Weißzementproduktion die Möglichkeiten aufzeigen, diese Gelbfärbung durch Eisen(III)atome zumindest etwas abzuschwächen [5,24]. Zur Erklärung ist es wichtig an die spektrochemische Reihung der Liganden und die Möglichkeiten zur Veränderung der Größe der Kristallfeld- bzw. Ligandenfeldaufspaltung bei unterschiedlichen Ligandentypen zu erinnern. Wenn es nämlich gelingt die Kristallfeldaufspaltung des Eisen(III)ions so stark zu erhöhen, dass die für einen „intra-shell"-Übergang eines Valenzelektrons benötigte Lichtenergie sehr hochenergetisch, also z.B. im nicht sichtbaren UV-Bereich des Spektrums liegt, verringert sich die lästige Gelbfärbung. Die Absoptionsenergie liegt dann nämlich außerhalb des sichtbaren Lichtes.

Diese Erhöhung der Kristallfeldaufspaltung mit dem Ziel die Absorptionsenergie in den nicht sichtbaren Spektralbereich zu verschieben kann gelingen, wenn kleine hochgeladene Atome, wie z.B. Schwefel, als S^{6+} ins Kristallgitter der Weißzementklinkerphasen eingebaut werden. Diese polarisieren die Elektronenhülle benachbarter Sauerstoffatome, die wiederum als Liganden der färbenden Eisen(III)Ionen in den entsprechenden Kristallstrukturen fungieren, sehr stark. Die Kristallfeldaufspaltung des zentralen Metallions steigt durch die Veränderung der Elektronenhülle der so polarisierten Sauerstoffliganden stark an. Für den Einbau von Schwefel ins Kristallgitter von Weißzement-C_3S konnte dieser Effekt experimentell nachgewiesen werden [5]. Die durchgezogene Kurve in Abb. 18 liegt bei wesentlich kleineren Extinktionskoeffizienten als die gestrichelte Referenz ohne Einbau von Schwefelatomen ins Wirtsgitter des C_3S.

Fig. 5: Effect of cation polarisability on the polarisation of electron density on an oxide ion

Fig. 7b. Absorbance spectra for KOSH insoluble residue (mainly C_3S), samples burned and cooled in air.

Abbildung 18: Durch Polarisation der Sauerstoffliganden mit S^{6+} hervorgerufene "Aufhellung" von C_3S [5].

Einen Effekt von Phosphat, das eigentlich ähnlich polarisierend wirken sollte, konnte man in dieser Untersuchung aber nicht feststellen. Allerdings ist bekannt das Phosphor sich bevorzugt ins hier nicht untersuchte C_2S einbaut. Die Verbrennung von Tiermehl könnte für die Helligkeit von Weißzementklinker also möglichweise dennoch hilfreich sein.

4. Grauer Portlandzementklinker

Vom Weißzement zu Farbeffekten im Grauzement, bzw. Grauzementklinker. Aus der Literatur ist bekannt, dass im Labor hergestellte Reinphasen der nicht eisenhaltigen Klinkerminerale bei Einsatz reiner Rohstoffe weiß sind. Industriell hergestelltes und mit Fremdionen dotierte Klinkerphasen sind dagegen gelblich bis grünlich. Die Gründe können nach den für Weißzementklinker diskutierten Mechanismen nun leicht nachvollzogen werden. Eine für die Farbe von Grauzementklinker extrem wichtige Phase, die beim Weißzement aber vollständig fehlt, ist das eisenhaltige C_4AF. Labortechnisch hergestellt ist es üblicherweise von brauner Farbe. Industrielles C_4AF aber zeigt, besonders wenn Mg^{2+} zugegen ist, eine meist schwarze „Farbe“.

Den Grund kann man sich über die bereits erwähnten Halbleitereigenschaften des Brownmillerits aber auch über das Modell des Kristall- bzw. Ligandenfeldes erklären.

Das übliche industrielle Zementgrau ergibt sich aus einer Mischung der Schwarzanteile des industriellen C_4AF und der Weißanteile der silikatischen und aluminatischen Klinkerphasen. Wie unterschiedlich grau die Klinker und Zemente am Ende werden, liegt neben der absoluten Menge an färbenden Klinkerphasen auch an deren Zusammensetzung. Hier spielt insbesondere die Zusammensetzung der eisenreichen Schmelzphasen eine Rolle. Das C_4AF ist dabei nur ein spezieller Punkt einer ganzen Mischkristallreihe an möglichen Phasenzusammensetzungen.

Brownmillerit:

Ca_2AlFeO_5 bzw. besser [$4CaO \times Al_2O_3 \times Fe_2O_3$] also C_4AF ist nur ein spezieller Punkt (X=1,0) für das Verhältnis Al/Fe in der Mischkristallreihe von $Ca_2(Fe_2\text{-}xAl_x)O_5$

Schwarz 2:1 1:1 1:2 Weiß

Abbildung 19: Erzeugung unterschiedlicher Grautöne durch Mischung

Es gibt viele kristallographische Arbeiten die sich mit diesen Phasen intensiv beschäftigt haben [18-20]. Leider haben die Forscher, meist Kristallographen, häufig weder Reflexionsspektren noch Farbwerte für Ihre vielen Proben bestimmt bzw. publiziert. Dennoch lässt sich das interessante Farbspiel des C_4AF sowohl über den Einbau von Aluminium und Magnesium in die Kristallstrukturen, aber auch über die wechselnde Gehalte an Eisen(II) und Eisen(III)-Ionen, erklären.

Was genau beim Wechsel der Zusammensetzung des C_4AF durch einen Einbau von Mg^{2+} ins Kristallgitter des C_4AF passiert, kann man sich sowohl im etwas einfacheren Bild der Liganden- bzw. Kristallfeldtheorie erklären, oder aber das für Baustoffchemiker vielleicht etwas ungewohnte Bändermodell für Halbleiter heranziehen.

4.1 Kristallfeldmodell und Helligkeit von C_4AF

Im C_4AF liegen mit der Position M1 eine oktaedrische und mit der Position M2 eine tetraedrisch koordinierte kristallographische Lage für die entsprechenden Metallatome vor. Kristallstrukturuntersuchungen mit steigendem Einbau von Magnesium ins C_4AF zeigen, dass Mg^{2+} sich bevorzugt in die Oktaederposition M1 einbaut. Mit steigendem Mg-Einbau ins Kristallgitter des C_4AF verdrängt das Magnesiumion dort üblicherweise vorhandene Eisen (III)Ionen. Diese weichen in der Folge bevorzugt auf Tetraederpositionen aus.

Mg^{2+} baut sich bevorzugt
in die Oktaederpositionen (M1) ein.

Fe^{3+} wird von dieser Position
in eine der Tetraederpositionen
„verdrängt“.

höheres ε

Fig. 3. Schematic representation of the Ca_2FeAlO_5 structure showing two tetrahedra and one octahedron.

Malveiro et. al. J.Solid State Chem. 180 (2007) 1863-1874

Abbildung 20: Einbau von Mg^{2+} in die Ca_2FeAlO_5-Struktur [19]

Nun kommen die höheren Extinktionskoeffizienten bei einer Absorption im tetraedrischen Kristallfeld, verglichen mit einem Oktaederfeld, ins Spiel. Zwar sind die Koordinationspolyeder im C_4AF nicht exakt tetraedrisch oder oktaedrisch um die Laporte-Regel streng anzuwenden, aber die Abstufung der Intensität- bzw. der Extinktionskoeffizienten für Farbeffekte zwischen diesen prinzipiell unterschiedlichen kristallographischen Positionen gilt weiterhin. Der Extinktionskoeffizient nimmt bei einer tetraedrischen Koordination des Eisen(III)ions stark zu. Mehr Eisenionen im Tetraeder M1 nach Einbau von Mg^{2+} bedeuten also eine intensivere Färbung.

Im Bild der Bandstrukturen, bzw. über die Halbleitereigenschaften des C_4AF argumentiert, kann man eine andere Erklärung für die beobachtete schwarze Farbe beim zunehmenden Einbau von Mg^{2+} in die Struktur des Brownmillerits finden:

Wenn Mg^{2+} ein Fe^{3+} von einem Oktaederplatz verdrängt, entstehen zum Ladungsausgleich sog. „*extrinsische Sauerstoff-Fehlstellen*“. Diese werden auch „*positive Löcher*“ genannt. Diese Zusatzladungen steigern die elektrische Leitfähigkeit des C_4AF. Es wird dann ein besserer Halbleiter, der Licht über einen sehr breiten Wellenlängenbereich des sichtbaren Spektrums absorbieren kann. Licht unterschiedlichster Wellenlängen aus dem UV/VIS kann somit absorbiert werden um Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband zu überführen. Wenn aber Licht vieler Wellenlängen des sichtbaren Spektrums absorbiert werden kann erscheint das Material, hier also mit Mg^{2+} dotiertes C_4AF, fast schwarz.

Abbildung 21: Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Farbe beim Einbau von Mg^{2+} [8]. Y-Achse obere Grafik L-Wert, Y-Achse untere Grafik Spezifischer Widerstand, X-Achse Ersatz -% MgO (Mol%)

Japanische Untersuchungen aus den 60iger Jahren zeigen, dass ein sinkender spezifischer elektrischer Widerstand (bzw. bessere Leitfähigkeit) des C_4AF tatsächlich mit einer dunkleren Färbung (L) einhergeht [8]. Abhängig von den Oxidationsstufen eingebauter und verdrängter Metallatome variieren also die Halbleitereigenschaften des für Grauzementklinker farbgebenden C_4AF. Liegt, z.B. aufgrund stark reduzierender Brennbedingungen im Drehofen, wenig Eisen(III) aber dafür viel Eisen(II) vor, ist beim gleichzeitigen Einbau von Mg^{2+} kein Ladungsausgleich durch Bildung von Sauerstofffehlstellen nötig. Die Leitfähigkeit des C_4AF verbessert sich nicht und die übliche schwarze Farbe wird nicht beobachtet. Es bleibt, trotz des Einbaus von Mg^{2+}, bei der eher braunen Grundfarbe des reinen C_4AF.

Dieser Zusammenhang zwischen den Halbleitereigenschaften des C_4AF und einem Braunstich von Klinker den man u.a. bei stark reduzierendem Brand feststellen kann, korreliert recht gut mit dem Parameter b (Gelbstich) des L-a-b-Systems. Auch weitere Leitfähigkeitsuntersuchungen des C_4AF konnten zeigen, wie dieser Parameter mit den beiden Farbparametern L und b korreliert [7].

Es ist aber leider sehr selten geworden, dass man die festkörperphysikalischen Eigenschaften von Klinkerphasen mit optischen Eigenschaften wie der Farbe korreliert. Aus den letzten Jahren wurden bei der Literaturrecherche dazu keine neueren Arbeiten mehr gefunden. Angesichts der interessanten Zusammenhänge die sich in der Praxis ergeben, wäre die routinemäßige Bestimmung von diffusen Reflexionsspektren oder wenigsten der drei Farbparameter L,a,b, im Rahmen der Synthese und Untersuchung von Klinkerphasen sicher sinnvoll.

Dieses Spiel mit den Oxidationszahlen des Eisens in den stark eisenhaltigen Schmelzphasen des Grauzementklinkers ist also ein wichtiger Parameter für das gelegentliche Auftreten von braunen oder hellen Kernen, insbesondere bei größeren Klinkergranalien. Die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+}, bzw. die Oxidation von FeO im Klinker, führt generell zu „freien Elektronen" im C_4AF [17] . Daher die Daumenregel der Produktionssteuerer, oxidierender Brand gleich dunkle Klinkerfarbe.

Fig.6
Relation between specific conductivity and b value

Ischikawa.Komukai CCR Vol.23 1993 pp.933-38

Abbildung 22:Spezifische Leifähigkeit von Brownmilleriten und b-Wert [17].

Braune oder helle Kerne im Innern größerer Klinkergranalien – und damit auch eine braune Farbe des daraus hergestellten Zementes, können also meist auf eine unterdrückte Reoxidation von Fe^{2+} im Brownmillerit des Klinkers beim Kühlprozess zurückgeführt werden. Mit steigender Temperatur ändert sich zwar das Verhältnis Fe^{2+}/Fe^{3+}, üblicherweise liegt aber selbst bei nicht wirklich reduzierenden Brennbedingungen im Drehofen immer auch Fe^{2+} im Klinker vor. Daher müssen braune Klinkerkerne nicht zwangsläufig auf ein Sauerstoffdefizit in der Sinterzone zurückzuführen sein. Es kann sich auch um eine nicht vollständige Reoxidation des Fe^{2+} im Innern der größeren Klinkergranalien handeln. Auch die Kristallinität der Schmelzphase und die Diffusionsdichtigkeit von Sauerstoff durch die Randbereiche von z.B. „totgebranntem" Klinker, spielt bei der Färbung des Klinkers eine wichtige Rolle.

Auf jeden Fall hängt ein wichtiger Qualitätsparameter wie die Farbe vom leider nur schwer steuerbaren Faktor „Klinkergranulometrie" ab, was das Leben für die Qualitätsverantwortlichen im Zementwerk nicht einfacher macht. Die Oxidationsgeschwindigkeit braun gefärbter Klinkergranalien über den gesamten Kühlprozess und damit der spätere Farbeindruck des Zementes, korreliert jetzt nämlich

mit den Masseverhältnissen zwischen Kern- zu Randbereichen aus der Summe aller Klinkergranalien.

Wenn durch reduzierenden Brand im Drehofen tatsächlich fast nur Fe^{2+} („echtes“ reduzierendes Brennen in der Sinterzone des Ofens) vorliegt, kann nahezu der ganze Klinker die typische braune Farbe des Fe^{2+} haltigen C_4AF aufweisen. Häufig granulieren wirklich reduzierend gebrannte Klinker zudem schlecht, so dass staubiger und brauner Klinker häufig mit teilweise hohen Freikalkwerten zusammen vorliegt. Je nach Ofensystem kann die Farbmessung des Klinkers also wertvolle Prozessinformationen enthalten.

4.2 Einfluss von Al^{3+} auf die Farbe des Brownmillerits

Neben Magnesium und den unterschiedlichen Oxidationsstufen der Eisenatome im C_4AF, kann auch die Menge und die Verteilung des Aluminiums in den Schmelzphasen Auswirkungen auf die Farbe von Portlandzementklinker haben. Dazu ist ein Blick auf die Ionenradien der beteiligten Atome sinnvoll. Die Größe eines Mg^{2+} Ions liegt irgendwo zwischen der eines Fe^{2+} und Fe^{3+} Ions und kann daher beide Positionen in der Kristallstruktur des C_4AF besetzen, bevorzugt wird aber die oktaedrische. Das Al^{3+} Ion ist sogar noch kleiner als das Fe^{3+}, was über den Effekt der hohen spezifischen Ladungsdichte des Aluminiumatoms wiederum Auswirkungen auf die Energieniveaus der Bandstruktur hat (s. Abb.13).

Li^{+} 0.59	Be^{2+} 0.27					B^{3+} 0.20	C^{4+} 0.15	N^{3-} 1.46	O^{2-} 1.40	F^{-} 1.33
Na^{+} 1.02	Mg^{2+} 0.72					Al^{3+} 0.54	Si^{4+} 0.41	P^{3-} 1.90	S^{2-} 1.84	Cl^{-} 1.81
K^{+} 1.38	Ca^{2+} 1.00	Sc^{3+} 0.75	Ti^{4+} 0.61	Cu^{+} 0.95	Zn^{2+} 0.74	Ga^{3+} 0.62	Ge^{4+} 0.53	As^{3-} 2.20	Se^{2-} 1.98	Br^{-} 1.96
Rb^{+} 1.52	Sr^{2+} 1.18	Y^{3+} 0.90	Zr^{4+} 0.72	Ag^{+} 1.15	Cd^{2+} 0.95	In^{3+} 0.81	Sn^{4+} 0.71	Sb^{3-} 2.45	Te^{2-} 2.21	I^{-} 2.20
Cs^{+} 1.67	Ba^{2+} 1.35	La^{3+} 1.16			Hg^{2+} 1.02	Tl^{+} 1.50	Pb^{2+} 1.19			

		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Der erste Reihenübergang	M^{2+}	0.86	0.79	0.80	0.83	0.78	0.75	0.69	0.73
Metallionen	M^{3+}	0.67	0.64	0.62	0.65	0.65	0.61	0.60	

Mg^{2+} liegt zwischen Fe^{3+} und Fe^{2+} Al^{3+} ist kleiner als Fe^{3+}

Abbildung 23: Ionenradien wichtiger Metallionen

Betrachtet man dazu wieder das bekannte Strukturelement der beiden Koordinationspolyeder aus der Kristallstruktur des C_4AF. Für einen Kristallographen ist diese Darstellungsform etwas gewöhnungsbedürftig, da Koordinationspolyeder eher die Domäne von Komplexchemikern sind. Der Mineraloge würde z.B. beim Dicalciumferrit eher von wechselnden Schichten aus $[FeO_6]^{9-}$ Oktaedern und $[FeO_4]^{5-}$ Tetraedern sprechen, in deren Hohlräumen Calciumatome eingebaut sind.

Es sollen an dieser Stelle aber keine Kristallstrukturen diskutiert werden, sondern elektronische Effekte in Einzelatomen, die statistisch bedingt unterschiedlich stark mit Kristallfeld- bzw. Ligandendfeldeffekten und damit Absorptionsniveaus in Zusammenhang stehen.

Aus Untersuchungen der gesamten Mischkristallreihe ist bekannt, dass sich Al^{3+} bevorzugt in die Tetraederposition des C_4AF einbaut [18]. Das hat Auswirkungen sowohl auf die Bindungslängen zwischen Zentralatom und Liganden in den Tetraederpositionen, wirkt sich aber ganz generell auch auf das Zellvolumen der Elementarzelle des C_4AF aus. Mit steigendem Ersatz der Eisenatome durch das kleinere Aluminiumatom sinkt nämlich das Zellvolumen des C_4AF ab (Abb.24). Kleinere Zellvolumina von Halbleitern führen aber immer zu einem Anstieg der Energie der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband oder, um im Bild des Kristallfeldes zu bleiben, zu einer größeren Kristallfeldaufspaltung (Abb.13).

Die Bandlücke „wächst“ mit der Verringerung des Zellvolumens durch Einbau von Al^{3+}

REDHAMMER ET AL.: STRUCTURAL VARIATIONS OF BROWNMILLERITE $Ca_2(Fe_{2-x}Al_x)O_5$

Abbildung 24: Verringerung des Zellvolumens von C_4AF durch Einbau von Al^{3+} [18]

Statt des gesamten Zellvolumens kann man auch den mittleren Metall–Sauerstoffabstand im entsprechenden Koordinationspolyeder betrachten. Dieser nimmt mit zunehmendem Al-Einbau ab, zeigt prinzipiell also das gleiche Verhalten wie das Zellvolumen. Der Aluminium-Sauerstoffabstand ist statistisch eben kürzer als ein

Die Bandlücke im C_4AF „wächst“ mit sinkendem M-O Abstand durch den Einbau des kleineren Al^{3+}

REDHAMMER ET AL.: STRUCTURAL VARIATIONS OF BROWNMILLERITE $Ca_2(Fe_{2-x}Al_x)O_5$

Eisen-Sauerstoffabstand.

Abbildung 25: Veränderung des mittleres M-O Abstandes bei Einbau von Al^{3+} [18]

Wie schon erwähnt steigt die Bandlücke (bzw. die Kristallfeldaufspaltung) bei geringerem Abstand der Atomorbitale zwischen Ligand und Zentralatom an. Dieser Effekt wirkt sich direkt auf die Energien der absorbierbaren Photonen und damit auf die Farbigkeit bzw. die Dunkelfärbung des C_4AF aus. Ein verstärkter Einbau des im Vergleich zum Eisen kleineren Aluminiumatoms in die Kristallstruktur des C_4AF, vergrößert die Bandlücke. Je größer die Bandlücke eines Halbleiters aber wird, umso mehr verschiebt sich die Absorptionsenergie für Photonen ins UV und umso heller wird der Farbeindruck [1]. Im Extremfall eines Isolators wie Porzellan ist das Material dann sogar weiß. Kein Photon aus dem Energiespektrum des Sonnenlichtes reicht in seiner Energie aus, um Elektronen über die Bandlücke hinweg vom Valenz- ins Leitungsband zu befördern.

← große Bandlücke [eV] kleine Bandlücke →

R [%]

weiß gelb orange rot schwarz

λ/nm

300 350 400 450 500 550 600 650 700 750 800

Abb. 2.7. Ideales Reflexionsspektrum eines Halbleiters, dargestellt in der sichtbaren Farbe. Anstelle eines Peaks ändert sich die Absorption mehr oder weniger sprunghaft. Zusammenhang zwischen Wellenlänge der Absorptionskante und der wahrgenommenen Farbe nur schematisch.

cf.: Ingo Klöckel Chemie der Farbmittel, De Gruyter 2015

Abbildung 26: Farbe von Halbleitern schematisch nach (1)

Aluminiumreiche Schmelzphasen, oder anders ausgedrückt eisenarme Brownmillerite, sind also prinzipiell heller als ihre eisenreichen (aluminiumarmen) Vertreter. Dies ist ein Effekt auf die Klinkerfarbe den man beim Einsatz von Brennstoffen mit eisenreichen Aschen in der Sinterzone gut beobachten kann. Die mit eisenreichen Brennstoffaschen gebrannten Klinkergranalien sind außen üblicherweise dunkler und enthalten zudem häufig mehr Schmelzphase. Neben den diskutierten elektronischen Effekten, deren Mechanismen auch bei im Labor hergestellten Reinphasen beobachtet werden können, ist natürlich auch die Absolutmenge an C_4AF im Klinker für die Klinkerhelligkeit wichtig. Fast schon trivial daher der Zusammenhang zwischen dem nach Rietveld bestimmten C_4AF Gehalt im Klinker und dem Weißgrad L (Abb.27).

Abbildung 27: C_4AF -Gehalt nach Rietveld und Helligkeit (Daten eines Ofens mit Satellitekühler)

Die gezeigten Daten stammen aus einem längeren Produktionszeitraum eines Ofens mit Satellitenkühler. Je weniger Gesamteisen, bzw. je weniger C_4AF nach Rietveld vorliegt, umso heller ist der Klinker. Zusammenfassend kann man also feststellen, dass für die Helligkeit und Farbe des C_4AF und damit maßgeblich des Zementes, gleich mehrere Effekte zu berücksichtigen sind:

1. Die Absolutmenge an Eisen und damit die Absolutmenge an kristallinem C_4AF im Klinker.

2. Die Stöchiometrie des C_4AF, insbesondere was das Verhältnis von Aluminium zu Eisen anbelangt.

3. Die Menge an Mg^{2+} im Klinker die insgesamt in den Brownmillerit eingebaut werden kann.

4. Das relative Verhältnis von Eisen(II) und Eisen(III).

Erschwerend kommt für die Interpretation der Klinkerfarbe hinzu, dass über die Oxidationsgeschwindigkeit in der Vorkühlzone des Drehofens sowie über Art und Effizienz des Klinkerkühlers auch die Granaliengröße indirekt (über die Reoxidationsgeschwindigkeit) eine Rolle bei der Klinkerfarbe spielt. Sehr feiner bzw. staubiger Klinker zeigt andere Reoxidationseigenschaften des Eisen(II) als ein gut granulierter, etwas gröberer Klinker.

Daher sind Farbeffekte bei Satellitenkühlern häufig wesentlich ausgeprägter als bei modernen Schubrostkühlern. Viele Farbprobleme in Anlagen mit diesem veralteten Kühlertyp hängen auf sehr komplexe Weise mit der Klinkergranulometrie zusammen.

4.3 Was hat die Maske des Tutanchamun mit der Färbung hüttensandreicher Betone gemeinsam?

Neben den Farbeffekten die Einzelatome im Kristallgitter von Klinkerphasen hervorrufen können, sind auch Moleküle als Grund für intensive Färbungen, u.a. von Beton, bekannt. In der Einleitung wurde bereits auf die Rolle von elektronischen Übergängen zwischen Molekülorbitalen unterschiedlicher Energie hingewiesen, die für Farbigkeit ausschlaggebend sein können. In dieses Themengebiet fällt die Klärung der Frage, was die Maske des Tutanchamun mit den bekannten Blauverfärbungen von mit Hüttensandzementen hergestellten Betonfertigteilen zu tun haben könnte [26].

Foto: HOLCIM

und warum auch Lehrbücher irren…..

Abbildung 28: Maske des Tutanchamun und Beton mit Hüttensandzement

Die herrliche blaue Farbe der berühmten Totenmaske dieses Pharaos beruht auf einem seit Jahrtausenden bekannten, damals noch extrem wertvollen, Blaupigment. Es handelt sich um Lapis-lazuli, was für „blauer Stein" steht. Eine andere Bezeichnung ist Ultramarin, da das eingesetzte Pigmentmineral früher von „jenseits des Meeres" (ultra marin), nämlich z.B. aus Afghanistan, stammte.

Die intensiv blaue und sehr stabile Färbung dieses Pigmentes, hat seine Ursache in einem negativ geladenen Trisulfid-Radikalmolekül, das in einer silikatischen Käfigstruktur des Ultramarin-Hauptminerals sehr gut gegen eine äußere Oxidation geschützt ist. Es ist also ein einzelnes Molekül, hier bestehend aus drei Schwefelatomen, das durch elektronische Übergange zwischen seinen Molekülorbitalen für die herrliche blaue Farbe des Lapis-lazuli verantwortlich ist.

Abbildung 29: Trisulfidradikal in der "Käfigstruktur" des Lapsi lazuli.

Das Trisulfidmolekül hat zahlreiche Molekülorbitale unterschiedlichster Energien, von denen insbesondere das HOMO (**H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) für die beobachtete intensiv blaue Farbgebung verantwortlich ist. Trifft nämlich Licht mit einer Energie von etwa 2 eV (bzw. 600nm Wellenlänge) auf das Trisulfidradikal, können Elektronen von einem darunter liegenden Molekülorbital passender Symmetrie ins HOMO angehoben werden[27-34]. Das Maximum dieser Absorption liegt bei etwa 16.100 cm^{-1} und führt somit (vergl. Farbkreis) zu einem intensiv blauen Farbeindruck.

Abbildung 30: Der Übergang eines Elektrons vom sog. 2a2 Orbital ins 2b1 HOMO führt zur Blaufärbung

In einer Publikation aus dem Jahr 2017 zu diesem Thema [35] wurden die diffusen Reflexionsspektren von an Luft granuliertem und hydratisiertem Hüttensand mit Hüttensanden verglichen, die unter Luftabschluss in Polypropylenbehältern hydratisierten. Der trockene Hüttensand zeigte nur eine schwache und breite Absorptionsbande bei ca. 8.000 cm^{1-} die durch Eisen(II)ionen in der Glasstruktur des Hüttensandes hervorgerufen wird.

Fig. 2. (a) Diffuse reflectance spectrum of an unhydrated GGBS from Dunkerque. (b) Diffuse reflectance spectra of a hydrated GGBS from Dunkerque (inside its plastic container) and of the empty polypropylene container. The sharp absorption bands at 7000 and 5200 cm^{-1} are due to overtones of hydroxyl groups and molecular water respectively [32].

Fe^{2+} in Glasstruktur absorbiert hier bei ca. 8.000 cm^{-1}

Abbildung 31: Spektren von trockenem und unter Luftabschluss hydratisiertem HüSa [35]

Daher die recht helle Farbe von trockenem Hüttensand. Das unter Luftabschluss hydratisierte Material zeigte dagegen eine intensive Bande bei etwa 16.000 cm^{-1}, die eindeutig dem Trisulfidradikal zugeordnet werden kann. Daneben weist das Spektrum noch zwei weitere Banden bei höheren Wellenzahlen auf. Hüttensande können bis zu 1% Sulfid enthalten dass, wenn es während der Hydratation gegen Sauerstoff geschützt ist, im alkalischen Milieu zu Polysulfid kondensieren kann. Erst bei hohen Sauerstoffpartialdrücken oxidiert das Trisulfid dann vollständig zu Sulfit oder Sulfat.

Fig. 4. Diffuse reflectance spectra of various hydrated GGBS and hydrated slag cement materials. The remission functions have been normalized to the intensity of the low wavenumbers absorption band and the spectra have been vertically shifted for the sake of clarity. (a) Diffuse reflectance spectra of hydrated pure GGBS from various origins. (b) Diffuse reflectance spectra of GGBS-based materials.

Abbildung 32: Spektren hydratisierter Hüttensande unterschiedlicher Herkunft sowie von Beton, Mörtel und Leimen [35]

Die starke Absorption dieses Schwefel-Moleküls bei 16.000 cm^{-1} ist identisch zu den vom Lapis-lazuli bereits hinlänglich bekannten Spektren. Die beiden schwächeren Banden bei höheren Wellenzahlen allein, würden zu einem gelblichen, bzw. gelb-bläulichen Farbeindruck führen.

Blau und Gelb können additiv aber wiederum Grün ergeben so dass, je nach Intensitätsverhältnis, immer eine blaue oder blau–grünliche Färbung der hydratisierten Hüttensande im Beton vorliegt. Dabei unterscheiden sich die Spektren je nach Herkunft der unterschiedlichen Hüttensande offenbar immer nur in ihrer relativen Intensität, nie aber in der absoluten Lage der Hauptmaxima. Auch UV-VIS Spektren von Betonen, Mörteln oder nur mit Zement unter Luftabschluss hydratisierten Hüttensanden, zeigten dieses typische drei Bandenmuster (s.Abb.32).

In vielen Lehrbüchern und Veröffentlichungen wird auch heute noch behauptet, die blaue Farbe der Hydratationsprodukte von hüttensandhaltigen Betonen würden von blau gefärbten Metallsulfiden stammen [36-38]. Das ist falsch! Einzig das isolierte Polysulfid Radikalanion, das sich über alkalische Polykondensation aus dem Sulfid des Hüttensandes bildet, ist für diese blaue Färbung verantwortlich. Es sind reine Übergänge zwischen Molekülorbitalen innerhalb des Trisulfidmoleküls, die für die intensive blaue Farbe von unter Sauerstoffdefizit hydratisierten Hüttensanden verantwortlich sind. Die stöchiometrisch ebenfalls denkbaren Metallsulfide sind nicht blau.

Nun liegen in den Mineralphasen des Zementes aber keine Käfigstrukturen wie im Lapis-lazuli vor die das Trisulfid-Molekül vor einer Oxidation langfristig schützen könnte. Das Polysulfidmolekül kann aber offenbar problemlos in AfM Phasen

interkaliert werden [35]. Dort ist es zwar nicht so gut gegen Oxidation geschützt wie in der Käfigstruktur des Lapis-lazuli, aber immerhin noch ausreichend um im in Innern von gut verdichteten hüttensandhaltigen Betonen selbst Monate bis Jahre nach einer Betonage noch eine intensive Blaufärbung aufzuweisen.

5. Farbe von C-S-H Phasen und Celitementen

Das neuartige Bindemittel Celitement, über das auch schon im Rahmen der IBAUSIL-Tagung berichtet wurde, stellt ein sogenanntes Calciumhydrosilikat dar. Es ist strukturell eng mit den aus der Hydratation von Portlandzementen bekannten C-S-H Phasen verwandt. Unter Einsatz möglichst reiner (z.B. eisenarmer) Rohstoffe, lassen sich mit dem Celitement-Verfahren neuartige Bindemittel herstellen, die im Weißgrad mit klassischen Weißzementen (L>90%) durchaus vergleichbar sind. Abhängig von der Rohstoffbasis und der speziellen Ausführung der bei der Herstellung von Celitementen nötigen Aktivierungsmahlung, zeigten sich während der Entwicklung aber weitere Einflussgrößen auf die Helligkeit der trockenen Produkte sowie die Helligkeit entsprechend hydratisierter Proben. Zudem stellte sich die Frage, ob in Anlehnung an die beschriebenen Methoden aus der Herstellung von Weißzementen, auch beim Celitement-Prozess eine Aufhellung durch geschickte Wahl der Verfahrensführung erreicht werden kann ohne z.B. den Eisengehalt extrem abzusenken.

Die Häufigkeitsverteilungen (Histogramme) des für die optische Qualität wichtigen Parameters b (Braun- bzw. Gelbstich) und Weißgrad L zahlreicher Celitemente aus der Pilotanlage sind nahezu normalverteilt.

Abbildung 33: Häufigkeitsverteilung des L-Wertes von Celitement Proben aus der Pilotanlage

Die Datenbasis sollte für statistische Auswertungen zum Thema Helligkeit also geeignet sein. Da der Weißgrad im Zuge der Verfahrensentwicklung aber nur einen der für die Produkte angestrebten Qualitätsparameter darstellt und häufig nicht im

Vordergrund der Versuche stand, ist die breite Streuung der mittleren L-Werte etwas unbefriedigend.

Um ein Gefühl für die Abhängigkeit des Weißgrades vom Absolutgehalt an färbenden Eisenoxiden zu erhalten, wurde zunächst eine einfache Mischungsreihe erstellt. Wird eine trockene Celitement-Probe mit Eisenoxid gemischt, verändert sich der Weißgrad L erwartungsgemäß nahezu linear (Abb.34).

Abbildung 34: Labormischung von Celitement mit Fe_2O_3

Wie wirken sich bei der Herstellung von Celitementen aber die Kombination von Rohstoffauswahl und Autoklavensynthese sowie anschließender Reaktions- bzw. Aktivierungsmahlung auf die Farbe/Helligkeit aus? Celitemente werden derzeit bevorzugt aus nur zwei Rohstoffkomponenten, nämlich Sand (SiO_2) und „Kalkhydrat“ ($Ca(OH_2)$ bzw. Portlandit), hergestellt. In der Pilotanlage in Eggenstein Leopoldshafen bei Karlsruhe wird als Sandkomponente entweder ein natürlicher Gruben- oder Flusssand, mit Qualitäten die auch in der Porenbeton- oder Kalksandsteinproduktion

Abbildung 35: Zusammenhang zwischen L-Wert und %Fe_2O_3 in unterschiedlichen Celitementen

Verwendung finden, eingesetzt. In Sonderfällen wird auch ein sehr reiner Quarzsand oder Sandmischungen eingesetzt. Die unterschiedlichen Celitement Varianten unterscheiden sich dann z.B. im K_2O-Gehalt, wobei dieser Unterschied hauptsächlich auf unterschiedlichen Gehalte an im Autoklavenprozess unreaktiven Feldspäten, hauptsächlich aus den eingesetzten Natursanden, zurückzuführen ist.

Abhängig von der in der Synthese eingesetzten Sandqualität, verändert sich der Weißgrad der so erzeugten Celitemente bis zu einer Grenze von ca. 0,75% Fe_2O_3 nahezu linear mit dem Gesamtgehalt an Fe_2O_3 in der Probe (Abb.34). Oberhalb dieses Grenzwertes ist kein Zusammenhang mehr erkennbar. Ein Fe_2O_3-Gehalt in dieser Größenordnung entspricht ungefähr dem Maximaleintrag an Fe_2O_3 der, je nach angestrebten C/S-Verhältnis und Mischungsrechnung, über die Rohstoffe in den Autoklavenprozess eingetragen werden kann. Alle höheren Fe_2O_3-Gehalte im Endprodukt sind auf Stahlabrieb während der Aktivierungsmahlung zurückzuführen. Die Auftragung des Weißgrades der Celitement-Probe C4, die mit sehr reinem Quarzsand als Rohstoff hergestellt wurde und erst im Labor mit Eisenoxid vermischt wurde, liegt leicht über der Auftragung des Fe_2O_3-Gehaltes gegen den L-Wert der Produktionsproben im Konzentrationsbereich < 0,60% Fe_2O_3.

Abbildung 36: Gemeinsame Darstellung der L-Werte von Produktionsproben und der Labormischung

Für weitere Untersuchungen standen vier ausgewählte Celitemente (C1-C4) und drei klassische Weißzemente unterschiedlicher Hersteller (W1-W3) zur Verfügung.

Der Einsatz einer sehr reinen Sandkomponente führte in Celitementprobe C4 zu einem Fe_2O_3-Gesamtgehalt von 0,39% Fe_2O_3 im Endprodukt. Dies stellt einen typischen Wert auch für industrielle Weißzemente dar. Wird aber ein sehr unreiner Sand eingesetzt und Mahlsysteme mit viel Stahlabrieb („weiche Mahlkörper“) eingesetzt, werden

Celitemente mit einem bis zu dreimal höheren Fe_2O_3-Gehalt und entsprechend schlechten Weißgraden erhalten (vergl. C1-C3).

Abbildung 37: Hydratisierte und trockene Proben von Weißzement und Celitement C1-C4

Wurden alle Proben dann als Leime mit w/z=0,50 hydratisiert, getrocknet und in einer Achatschwingmühle nochmals aufgemahlen um die Helligkeit des getrockneten Hydratationsproduktes bezüglich seines Weißgrades zu analysieren, zeigte sich ein auf den ersten Blick unverständlicher Effekt. Während die Proben der hydratisierten Weißzemente aus industrieller Produktion im Weißgrad anstiegen, nahmen die L-Werte der drei Celitemente die Fe_2O_3-Gehalte nach RFA > 0,60% aufwiesen im L-Wert signifikant ab (vergl. Abb-37). Die Erklärung für den Anstieg des L-Wertes bei den hydratisierten Weißzementen ist recht einfach. Die Zementleime wurden mit einem spezifischen w/z-Wert von 0,5 hergestellt, so dass der färbende Fe_2O_3-Anteil der Gesamtprobe nach Hydratation und Trocknung spezifisch um den chemischen gebundenen Wasseranteil „verdünnt“ wird. Der störende Einfluss färbender Eisenoxide, die sich im Verlauf der Hydratation zwangsläufig auch aus im Kristallgitter der Klinkerphasen zunächst eingebundenem Fe^{2+} Ionen bilden, wird sozusagen rein stöchiometrisch verdünnt.

Das gilt bei den Celitementen im Prinzip auch. Aufgrund der spezifisch geringen Wasseraufnahme bei einer Hydratation der Calciumhydrosilikate im Unterschied zu den absolut wasserfreien Klinkerphasen der Weißzemente, wird der färbende Gehalt an Fe_2O_3 nach einer Hydratation aber wesentlich weniger „verdünnt“. Celitemente kann man nämlich in gewisser Weise als bereits „vorhydratisierte“ Zemente bezeichnen. Es ist bislang nicht bekannt das Eisenionen in C-S-H- Phasen eingebaut werden können. Daher sind die beim Weißzement diskutierten elektronischen Effekte wohl nicht übertragbar. Zudem oxidiert der im Zuge der Aktivierungsmahlung erzeugte feine Eisenabrieb bei Einsatz von metallischen Mahlkugeln während der Hydratation nahezu vollständig zu färbenden Eisenoxiden bzw. Eisenoxidhydroxiden. Diese Verbindungen

wirken über die erwähnten CT-Prozesse intensiv färbend und verschlechtern den Weißgrad ganz erheblich.

Im Gegensatz zu den beim Weißzementklinker diskutierten kristallographischen Effekten gibt es bei den Celitementen also keine Möglichkeit, Fremdionen in die Kristallstrukturen der entsprechenden Calciumhydrosilikate oder Ihrer Hydratationsprodukte so einzubauen, dass die Farbe oder Helligkeit des trockenen Bindemittels maßgeblich positiv verändert wird. Während also der Einbau von Fremdionen in die Calciumsilikate und Aluminate von Weißzementklinkern mannigfaltige Farbeffekte hervorruft und z.B. durch reduzierendes Brennen beeinflusst werden kann, gibt es solche Effekte in Calciumhydrosilikaten und den strukturell sehr ähnlichen C-S-H Phasen nicht. Beim späteren Einsatz von Weißzementen sollte es bei einer vollständigen Hydratation völlig sekundär sein wo, in welcher Menge oder mit welcher Oxidationsstufe, Fremdionen einmal in die kristallinen Phasen der Weißzementklinker eingebaut waren. Nach einer möglichst vollständigen Hydratation und Umsetzung derselben zu reiner C-S-H-Phase ist, wie beim Celitement, nur noch der Gesamtgehalt an färbenden Eisenoxiden für die Gesamthelligkeit verantwortlich. Das die Helligkeit hydratisierter Weißzementproben gegenüber dem ursprünglichen Zement nochmals ansteigt, kann mit dem Verdünnungseffekt der färbenden Oxide durch das zugefügte Wasser zur Hydratation hinreichend erklärt werden. Für reine C-S-H-Phasen oder Calciumhydrosilikate wie Celitemente sind die ganzen Erkenntnisse und Maßnahmen zur Erzeugung möglichst weißer Portandzementklinker, bis auf die Minimierung und Begrenzung des Gesamtgehaltes an Fe_2O_3 im Endprodukt, also nicht übertragbar. Im Fall der Celitemente und reiner C-S-H-Phasen bestimmt einzig die chemisch bestimmte Gesamtmenge an färbenden Verunreinigungen, z.B. ausgerückt im Eisen- Mangan- oder Chromgehalt, den Weißgrad im hydratisierten Endprodukt. Das ist für die Qualitätssicherung dieses Parameters eine entscheidende Vereinfachung.

Allerdings wird bei einer Aktivierungsmahlung von Celitementen mit Mahlaggregaten die Stahl enthalten, spezifisch mehr feinstverteilter metallischer Eisenabrieb in Celitemente eingetragen als bei einer klassischen Zementmahlung von Weißzementklinker. Zur Optimierung der Helligkeit von Celitementen sind daher Mahlkörper aus Korund oder Zirkondioxid solchen aus Stahl unbedingt vorzuziehen. Das gilt im Prinzip zwar auch bei der Herstellung von Weißzement, die Effekte aus der Mahlung auf das Endprodukt sind hier aber wesentlich geringer. Der richtigen Wahl der Mahlkörper ist, zumindest was die Herstellung von Produkten mit hohen Weißgraden ($> L = 90$) anbetrifft, bei der Herstellung von Calciumhydrosilikaten (Celitementen) daher höchste Aufmerksamkeit zu widmen.

6. Zusammenfassung

Diese Ausführungen sollten einen Überblick über die Hintergründe der vielfältigen Farbeffekte bei der Produktion und Anwendung zementärer Baustoffe geben. Vielleicht ermutigt es die universitäre Forschung im Bereich der Zementchemie diesem Aspekt wieder etwas mehr Aufmerksamkeit zu schenken. Die Messung diffuser

Reflexionsspektren, oder wenigstens die Bestimmung der Farbparameter L-a-b, können nämlich eine wertvolle Informationsquelle zur Klärung ansonsten sehr komplexer Fragestellungen aus der Klinkermineralogie darstellen. Welche Modelle und Sichtweisen zur Erklärung zugrunde gelegt werden kann vom fachlichen Hintergrund des Bearbeiters abhängen. Alle diskutierten Modelle haben Ihre Berechtigung und ermöglichen ein tieferes Verständnis der, ansonsten vielleicht sehr verwirrenden, Beobachtungen die sich zur Farbe oder Helligkeit von Klinker und Zement aus der Betriebspraxis der Zementherstellung ergeben.

Autor:

Hendrik Möller (Dr.) moeller.hendrik@schwenk.de

SCHWENK Zement KG

Hindenburgring 15

89077 Ulm

Literatur:

1. Chemie der Farbmittel: In der Malerei; Ingo Klöckel, DeGruyter 2015.
2. White cement – properties, manufactufacture, prospects, K.Moresova,F.Skvara, Ceramics- Silikaty 45(4), 158-164, 2001; S.158-163
3. Die Beeinflussung des Klinkerweißegrades durch verschiedene Kühlbedingungen und Feststoffzusätze bei der Weißzementherstellung; D.Kupper, W.Schmidt-Meil, ZKG (40), 5/1987 S.238-242.
4. Verfahrenstechnisch- und rohstoffbedingte Einflussfaktoren auf die Helligkeit und Farbtönung von „weißem" Klinker und Zement; D.Kupper, W.Schmid-Meil, ZKG (40) , 12/1987, S.589-597.
5. Factors influencing colour in white Portland cements; D.E.Macphee, J.A.Duffy, D.Herfort; Supplementary paper ICCC Montreal 2007
6. Whiter than white; L.Cassar, M.Borsa; World Cement,11-2011 S.125-130.
7. Farbkontrolle, Das Grau des Zements, P.Boos; Heidelbergcement context 1/2012
8. On the color of Portland cement, K.Miyazawa, K.Tomita, 5th ICCC Supplementary paper Tokyo 1968, S.106-115
9. Macroscopic features of clinker, A. Harrison, ICR 05-2012 S.80-83.
10. Colour counts, M. Clark, International Cement Review ICR 09-2006, S.71-73
11. Brown cores, M. Clark, ICR 12-2006, S.4647
12. A chemical tour of the kiln, A. Harrison, ICR 05-2008, S.124-128
13. Brown clinker, ICR Research 12-2000, S.29
14. The colour of cement, A. Harrison, ICR 3-2014, S.5860

15. Clinker nodules with light-coloured centres, K.L.Scrivener, H.F.W.Taylor,ZKG 1/1995;S.34-39.
16. An examination of clinkers with light coloured cores, Johansen V, Jakobson U.H, World Cement (24) 08-1993,S.32-37
17. Effect of burning conditions and minor components on the color of Portland cement clinker, M.Ischikawa,Y.Komukai, CCR (23) 1993 ,S.933-938
18. Structural variations in the brownmillerite series $Ca_2(Fe_{2-x}Al_x)O_5$: Single crystal X-ray diffraction at 25°C and high-temperature X-ray powder diffraction, G.J. Redhammer; G. Tippelt, G. Roth, G. Amthauer, American Mineralogist 89,S.405-420,2004.
19. Magnesium doping on brownmillerite Ca_2FeAlO_5;J.Malveiro, T.Ramos, L.P.Ferreira, J.C.Waerenborgh, M.R.Nunes, M.Godinho,M.D.Carvalho, J.Solid State Chemistry 180(2007),S.1863-1874.
20. The site occupancy of Mg in the brownmillerite structure and its effects on hydration properties: an X-ray/neutron diffraction and EXAFS study; A.C.Jupe, J.K.Cockcroft, P.Barnes,S.L.Colston,G.Sankar,C.Hall; J.Appl. Cryst. (34) 2001, S.55-61.
21. Effect of mineralizers in cement production, SINTEF Report Norway 2007, Ch.J.Engelsen,
22. Absorption Spectra of Iron and Water in Silicate Glasses, L.Glebov,E.Boulos, ICG 2000 Amsterdam
23. BLAU machen, C.Röhr, Freiburg-Seminar Inst. F. Anorg. Chemie 2005,
24. Verfahren zum Herstellen von weißem Zement und dessen Vorrichtung, P.Lörke, DE19844038A1 30.03.2000.
25. Stability and abundance of the trisulfur radical ion S_3^- in hydrothermal fluids, G.S.Pokrovski, J.Dubessy, Earth and Planetary Science Letters 411 (2015) S.298-309.
26. Blaufärbung von Betonoberflächen, BetonMarketing 1-2007.
27. Quantum chemical study on the equilibrium geometries of S_3 and S_3-, the electron affinity of S_3 and the low lying states of S_3-; W.Koch, J.Natter, Ch. Heinemann, J.Chem.Physics 102, 6159-67, 1995.
28. A theoretical Investigation of the electronic structure and spectrum for S_3-, H.Johansen, Acta Chemica Scandinavia 49 (1995), 79-84.
29. Electronic spectrum of S_{2-}, the electronic affinity of S_2 and binding energies of neutral an anionic S_3 Clusters, Ch.Heinemann,W.Koch, Physical Review A (52),2, 8-1995,S.1024-1037.
30. Molecular and electronic structure of ozone and thiozone from LCAO local density calculations, M.Morin, A.E.Foti, D.R.Salahub, Can.J.Chem. (63) 1985,S.1982-1987.
31. Inorganic Polysulfides S_n^{2-} and Radical Anions Sn.-; R.Steudel, Top.Curr.Chem. (2003)231,S.127-152.
32. Orbital symmetry in sulphur pigmentary chromophores, A.Landmann, D. de Waal; Crystal Eng. 4 (2001), S.159-169.

33. The absorption wavelength of sulfur chromophores of ultramarine calculated by time-dependent density functional theory, J.Fabian, H.Komiha, R.Linguerri, P.Rosmus, J.Mol.Struc. THEOCHEM 801 (2006), S.63-69.
34. Ubiquitous trisulfur radical anion: fundamentals and applications in material science, electrochemisty, analytical chemistry and geochemistry, T.Chivers, P.J.W. Elder, Chem. Soc. Rev. (42) 2013, S.5996-6005.
35. Greening effect in slag cement materials, D.Le Cornec, Q.Wang, L. Galoisy, G.Renaudin, L.Izoret, G.Calas, Cement and Concrete Composites 84 (2017), S.93-98.
36. Zement und Kalk, Der Baustoff als Werkstoff, J.Stark, B.Wicht, Springer S.31-32.
37. Baustoffkreislauf Eisenhüttenschlacken und Hüttensand, Ch.Thienel, Vorlesungsskript Herbsttrimester 2010.
38. Ursache von Blauverfärbungen bei Betonoberflächen, Homepage HeidelbergCement, „Tips und Tricks für die Baustelle“.
39. Bonding,energy levels & bands in inorganic solids, J.A.Duffy, Longman Scientific & technical, 1990. ISBN 0-582-03495-7.
40. Solids and surfaces, a chemists view of bonding in extended structures, R.Hoffmann,VCH Verlagsgesellschaft 1988, ISB 3-527-26905-3.
41. Grundlagen der Komplexchemie, R.Demuth, F.Kober, Otto Salle Verlag 1992, ISBN 3-7935-5483-X
42. Fleckige Dunkelverfärbungen an Sichtbetonoberflächen, Charakterisierung – Entstehung-Vermeidung. Dissertation D.E.Strehlein, Technische Universität München 2012.
43. The nuclear and magnetic structur of „white rust“ – $Fe(OH)_2$, J.D.Parise, W.G. Marshall, R.I.Smith, H.D.Lutz and Hendrik Möller, American Mineralogist Vol.85, 189-193, 2000.

Heinz, D., Irbe, L.

Stabilität von C-A-S-H-Phasen beim Sulfatangriff auf Beton

Einführung

Die schädigende Wirkung von gelösten Sulfaten auf Beton stellt ein lang bekanntes und breit diskutiertes Problem in der Baustoffpraxis und -wissenschaft dar. Sie entfaltet sich primär bei der Reaktion von Sulfationen mit aluminiumhaltigen Hydratationsprodukten des Bindemittels, wie CAH und/oder AFm. Als Reaktionsprodukt bildet sich sekundärer Ettringit, wobei der steigende Kristallisationsdruck in den Betonporen zu einer Volumenexpansion [1] und folglich mechanischen Schäden am betroffenen Betonkörper führt.

Bei hohen Sulfatkonzentrationen, d.h. oberhalb von 1400 mg/L SO_4^{2-}, bildet sich zusätzlich Gips aus der Reaktion der Sulfationen mit Portlandit und nach seinem Verbrauch - mit C-S-H-Phasen. Solche hohen Konzentrationen sind weniger unter realen Bedingungen, sondern vielmehr bei den gängigen Dauerhaftigkeitsprüfverfahren unter Laborbedingungen vorzufinden. Einige Studien sprechen der Gipsbildung ebenfalls eine expansive Rolle zu [2-5]. Auf der anderen Seite belegen spätere Arbeiten, dass Gipsbildung primär keinen Einfluss auf die Dehnung hat, weil sich Gips in den schon vorhandenen Rissen bildet und das Fortlaufen der bereits stattgefundenen Schädigung höchstens verstärkt [6, 7].

Je nach der Quelle des Sulfateintrags in den Beton werden meist zwei Typen des Sulfatangriffs unterschieden. Liegen lösliche Sulfate im erhärteten Beton bereits vor, so wird von einem *inneren Sulfatangriff* gesprochen. Innerhalb dieser Kategorie werden wiederum mehrere Schadensmechanismen differenziert. Der erste Schadensmechanismus basiert auf einer Überdosierung von Sulfaten im Beton. Dabei können Sulfate nicht nur in Form von Erstarrungsreglern (Gips, Halbhydrat oder Anhydrit) im Zement vorliegen, sondern auch als strukturelle Bestandteile in den Klinkerphasen und/oder Zusatzstoffen vorkommen [8]. Auch die Gesteinskörnung und das Zugabewasser können lösliche Sulfate enthalten. Von der sogenannten „verzögerten Ettringitbildung― oder auch „Delayed Ettringite Formation― (DEF) wird im Fall einer Wärmebehandlung von Betonen und Mörteln bei Temperaturen >70°C und anschließender Nachbehandlung bei Raumtemperatur unter Feuchtatmosphäre gesprochen [9-11]. Im Fall eines *äußeren Sulfatangriffs* werden Sulfationen über die Wechselwirkungen mit der Umgebung in den Beton eingetragen.

Die Widerstandsfähigkeit des Betons gegenüber dem Sulfatangriff schließt mehrere Faktoren ein. Der physikalische Widerstand basiert maßgeblich auf der Beschaffenheit des Porengefüges, welches die Tiefe des Sulfateintrags in den Beton bestimmt. Bei dem chemischen Sulfatwiderstand spielt v.a. die Aluminium- und Calciumverfügbarkeit für die sekundäre Ettringitbildung eine Rolle, die von der Anpassung des Bindemittels kontrolliert werden kann. Diese Anpassung erfolgt bei z.B. der Verwendung von CEM I über die Beschränkung des zulässigen C_3A-Gehalts bis auf maximal 5% nach DIN EN 197-1. Der Anteil von C_3A im Zement kann ebenfalls durch die Beimischung von Flugasche oder Hüttensand und dem daraus resultierenden Verdünnungseffekt reduziert werden.

Ein weiterer positiver Effekt von Flugasche ergibt sich durch den Portlanditverbrauch während der puzzolanischen Reaktion, womit dem System ein Reaktionspartner für die sekundäre Ettringitbildung entzogen wird. Auf der anderen Seite enthält Flugasche einen hohen Anteil an Aluminium, welches bei der puzzolanischen Reaktion größtenteils in die C-S-H-Phasen eingebaut wird und damit einen potenziellen Reaktionspartner für die sekundäre Ettringitbildung liefert. Auch andere Zusatzstoffe wie Hüttensand oder Metakaolin zeichnen sich durch einen hohen Aluminiumgehalt aus und bedingen folglich ein hohes Al/Si-Verhältnis in den C-A-S-H-Phasen.

Sulfatbindung in C-S-H-Phasen

Lösliche Sulfate können in großen Mengen in den C-S-H-Phasen gespeichert werden [12], weshalb Kenntnisse über die Bindekapazität und die anschließende Abgabe von Sulfationen durch die C-S-H-Phasen eine wichtige Rolle spielen. Der Einbau von SO_4^{2-} in C-S-H wurde in mehreren Studien über Jahrzehnte hinweg diskutiert [12-17], allerdings sind die genauen Mechanismen der Sulfatbindung in der C-S-H-Struktur bis heute nicht vollständig geklärt. Bereits in den 60er Jahren wurde eine Studie von Copeland et al. [18] veröffentlicht, die u.a. auch Sulfatbindung in den C-S-H-Phasen diskutiert. Die Autoren äußerten die Vermutung, dass Sulfationen anstelle von Silicium in die Struktur des C-S-H-Gels substituieren. Diese These wurde allerdings in den späteren Publikationen anderer Autoren widerlegt. So gehen z.B. [13], [15] und [14] von einer physikalischen Adsorption der Sulfationen an der C-S-H-Oberfläche aus. In Untersuchungen von [19] wurde das Zetapotential u.a. an der Oberfläche von Quarzmehl in Abhängigkeit von der molaren Konzentration der positiven Ladung (n_e^+) gemessen. Die Ladung wurde in Form von Salzen schrittweise verändert, auch in Form von Na_2SO_4. Nach der Zugabe von 15 mmol/L Na_2SO_4 und höher wurde eine Reduktion des Zetapotentials durch die Anbindung von Sulfationen $>Si\cdots SO_4^-$, $>SiOH_2\cdots SO_4^-$ an die Silanolgruppen erklärt. Für verschiedene Zementmischungen stellten die Autoren eine lineare Abhängigkeit des Zetapotentials vom Logarithmus des molaren Verhältnisses $[Ca]/[SO_4]$ fest, was durch die Adsorption dieser beiden potentialbestimmenden Ionen erklärt wurde.

Die Adsorptionskapazität von Sulfat an den C-S-H-Phasen steigt mit der Sulfatkonzentration in der Lösung, dem zunehmenden Ca/Si-Verhältnis im C-S-H [20] sowie mit der Temperatur [14, 16] und Basizität der Porenlösung [14]. Odler [13] zeigte in seiner Arbeit, dass pro 1 mol des hydratisierten C_3S 1/6 mol der SO_4^{2-}-Ionen gebunden werden können. In der Dissertation von Chabrelie [12] wurden nach Lagerungen von Portlandzementsteinen in Na_2SO_4-Lösungen S/Si-Verhältnisse > 0,25 in den äußeren C-S-H-Phasen gemessen.

Die Adsorption von Sulfationen im C-S-H ist ein reversibler Prozess, wobei die Desorptionsgeschwindigkeit von mehreren Faktoren beeinflusst wird. Fu et al. [15] stellten in diesem Zusammenhang fest, dass Sulfate, welche bei hohen Temperaturen adsorbiert wurden, gegenüber den Versuchen bei niedrigen Temperaturen langsamer desorbieren. Diesen Effekt sahen die Autoren als eine mögliche kritische Bedingung für die sekundäre Ettringitbildung in den ausgehärteten Portlandzementpasten. Neben der Temperatur wirkt die Auslaugung von Alkalihydroxiden in die Lagerungslösung auf die Desorptionskinetik von Sulfaten beschleunigend [21].

C-A-S-H als Aluminiumquelle

Das Potential für die sekundäre Ettringitbildung durch die Mobilisierbarkeit von Aluminium aus C-A-S-H bei einem Sulfatangriff wurde bisher vergleichsweise wenig thematisiert. Bisherige Studien liefern bezüglich der o.e. Fragestellung kontroverse Ergebnisse. So postulieren Taylor und Gollop et al. in ihren Studien [11, 22], dass das in die C-S-H-Phasen eingebaute Al immobil bleibt und nicht als Reaktionspartner für die Ettringitbildung zur Verfügung steht. Eine gegenteilige Beobachtung beschreibt Müllauer [7] in seiner Dissertation zu den Mechanismen des Sulfatangriffs auf Beton. So stellt er nach Lagerungsversuchen in Natriumsulfatlösungen einen eindeutigen Zusammenhang zwischen einem steigenden Ettringitgehalt in Zement-Flugasche-Mörtelmischungen und der Abnahme des Al/Si auf den Brückentetraederpositionen im C-A-S-H fest. Als eine mögliche Erklärung für den Ausbau vom Aluminium aus C-A-S-H nennt Müllauer die unterschiedlichen Bindungsenergien von Aluminium und Silizium auf den Brückentetraeder-Positionen.

In einer anderen Publikation von Ding et al. [23] wurden experimentelle Ergebnisse aus Lagerungsversuchen von Portlandzementpasten und Mischungen aus Portlandzement-Hüttensand-Pasten in Natriumsulfatlösungen veröffentlicht. In den Portlandzementpasten beobachteten die Autoren eine Reduktion des Ca/Si-Verhältnisses bei der gleichzeitigen Zunahme der mittleren Kettenlänge der C-A-S-H-Phasen, was mit einer Kettenpolymerisation infolge der Decalcifizierung der C-A-S-H-Phasen erklärt wurde. Des Weiteren bringen [23] die beobachtete Abnahme des Al[4]/Si-Verhältnisses (d.h. Aluminium in den Brückentetraederplätzen des C-A-S-H) mit steigenden Ettringitgehalten in Zusammenhang. Für die Mischungen aus Portlandzement-Hüttensand-Pasten wurde in der Studie eine kleinere relative Abnahme des Al[4]/Si-Verhältnisses bestimmt. Die Autoren schließen daraus auf eine positive Rolle des Hüttensandes in Bezug auf die Stabilität des Aluminiums im C-A-S-H. Diese These begründen sie mit stabileren Si-O-Ca-Bindungen, bedingt durch höhere Al/Si und längere Silikatketten in den C-A-S-H-Phasen, die sich in den Zement-Hüttensand-Pasten gebildet hatten. In diesen Proben wurde außerdem weniger Ettringit bestimmt.

Die meisten Studien bezüglich des Sulfatangriffs werden an Zement- oder Mörtelmischungen durchgeführt, d.h. mit einer heterogenen Aluminiumverteilung im Ausgangssystem. Eine direkte Bestimmung der Aluminiumquelle bei der sekundären Ettringitbildung ist somit nicht möglich, was die Interpretation der Ergebnisse erschwert oder unmöglich macht. Eine weitere Schwierigkeit bei der Prüfung des Sulfatwiderstands an Beton stellen die physikalischen Faktoren dar. Das Porengefüge beeinflusst die Transportprozesse und kann die Reaktion, bzw. den Sulfateintrag verlangsamen [24] und so die Untersuchung von Änderungen in den Phasen erschweren. In diesem Zusammenhang können Versuche in monophasigen Systemen und unter dem Ausschluss der physikalischen Parameter und Transportprozesse aufschlussreiche Ergebnisse liefern.

Experimentelle Durchführung

Synthese der C-A-S-H-Phasen

Die vorgesehene Zusammensetzung der C-A-S-H-Phasen zielte auf nominale Ca/Si-Verhältnisse von 1,0 sowie nominale Al/Si-Verhältnisse von 0,05 und 0,1. In realen

zementären Systemen entstehen die C-S-H-Phasen in einer stark basischen Umgebung, weshalb bei den Synthesen neben der wässrigen Lösung zusätzlich eine 0,1 M KOH-Lösung verwendet wurde, was einem pH-Wert von 13,0 entspricht. In diesem Fall wird Kalium in die C-A-S-H-Struktur eingebaut, was im Nachfolgenden als C-(K)-A-S-H-Proben bezeichnet wird.

Für die Herstellung von C-(K)-A-S-H wurden folgende Ausgangsstoffe verwendet: entsäuertes $CaCO_3$, SiO_2 (Aerosil 200) und gefälltes $Al(OH)_3$. Die Feststoffe wurden in die Lösungen in einem Verhältnis von 1:50 eingewogen und bei 20°C in einem Überkopfschüttler für die Dauer von 21 d rotiert. In allen Synthesen und nachfolgenden Versuchen wurde das Lösungswasser zuvor deionisiert und decarbonatisiert. Am Ende der Synthesezeit wurden Filtrate von den Residuen getrennt und die Letzteren bei 38°C in einer CO_2-armen Atmosphäre getrocknet. Das Einwiegen der Ausgangsstoffe und die Filtration von Produkten erfolgten bei allen Versuchen stets in einer Glovebox in Argonatmosphäre. Um eine vergleichbare Reaktionsoberfläche zu bekommen, wurden die getrockneten Produkte gemörsert und auf <63 µm gesiebt.

Charakterisierung der Syntheseprodukte

Die chemische Zusammensetzung der Produkte wurde mit einem ICP-OES Massenspektrometer Jobin Yvon Ultima 2 der Fa. Horiba bestimmt -s. Tab. 1.

Tabelle 1. Konzentrationen von Elementen in den Ausgangsproben bezogen auf 1g Feststoff sowie Gleichgewichts-pH-Werte in den jeweiligen Syntheselösungen.

Ausgangsproben	pH	Ca	Al	Si	K	Al/Si	Ca/Si	K/Si
		mmol/g						
C1 (C-A-S-H)	11,76	6,81	0,34	7,39	--	0,05	0,92	--
C2 (C-(K)-A-S-H)	12,73	6,74	0,33	6,96	0,96	0,05	0,97	0,14
C3 (C-A-S-H)	11,64	6,62	0,66	7,2	--	0,09	0,92	--
C4 (C-(K)-A-S-H)	12,77	6,57	0,62	6,44	1,49	0,1	1,02	0,23

Die mineralogische Zusammensetzung der Produkte wurde mit einem Röntgenpulverdiffraktometer Seifert XRD TT 3003 der Fa. GE Sensing bestimmt. Die Messparameter umfassten einen 2-Theta-Bereich von 5 - 70° bei einer Schrittweite von 0,02° und einer Messzeit von 6s/Punkt.

Für die NMR-Untersuchungen wurden Zirkoniumdioxid-Rotoren verwendet. Die Spektren wurden mit einem Bruker Avance 300 Spektrometer (Magnetfeldstärke 7,0455 T) im MAS-Modus (Magic Angle Spinning) mit der Einzelpulstechnik mit folgenden Messparametern aufgenommen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Messparameter der NMR-Messungen.

Kern	Rotor-durchmesser	Resonanz-frequenz	Rotations-frequenz	Pulsrate	Referenz
	[mm]	[MHz]	[kHz]	[s]	
^{29}Si	7	59,63	5	45	$Si(CH_3)_4$
^{27}Al	4	78,21	15	0,5	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$

Aus den Messungen mittels ^{27}Al-NMR lässt sich auf die Koordination der Aluminiumatome schließen. Den größten Flächenanteil in den Spektren der C-(K)-A-S-H-Syntheseprodukte macht ein breiter Peak im Bereich 80 ppm – 50 ppm mit einem lokalen Maximum bei 69 ppm aus (Abbildung 3), der einem vierfach-koordiniertem Aluminium (Al[4]) auf den Brückentetraederplätzen in den Dreierketten der C-(K)-A-S-H-Phasen zugeordnet werden kann [25]. Neben diesen Signalen zeichnet sich in allen Proben ein Peak bei 35 ppm auf den Al[5]-Positionen ab. In den Proben C1, C2 und C4 finden sich zusätzlich bei 4 ppm Al[6]-Verschiebungen von den sogenannten TAH-Phasen („third aluminate hydrate—[26]), die auf der Oberfläche von C-(K)-A-S-H adsorbiert sind. Ein weiteres Signal bildet sich in den Proben C3 und C4 bei 9 ppm heraus und ist assoziiert mit den CAH-Phasen, welche als Nebenphasen zu betrachten sind. Somit wurde bei diesem Syntheseweg nicht das gesamte Aluminium in die C-(K)-A-S-H-Struktur eingebaut.

In den ^{29}Si-NMR-Spektren der Referenzen wurden chemische Verschiebungen bei -79 ppm (Q^1), -81 ppm (Q^2(1Al)), -83 ppm (Q^2_b) und -85 ppm (Q^2_p) identifiziert. Die mittlere Kettenlänge und das Al[4]/Si-Verhältnis in den Brückentetraedern in den C-(K)-A-S-H-Phasen (Tabelle 3) wurde mittels der Auswertung der ^{29}Si-NMR-Spektren analog der Vorgehensweise in der Arbeit von z.B. [27] gerechnet. Die so bestimmten Al[4]/Si-Verhältnisse liegen leicht unterhalb der Werte, die mit ICP bestimmt wurden (

Tabelle **1**) und korrelieren mit den Feststellungen aus der ^{27}Al-NMR.

Durchführung der Lagerungsversuche

Die experimentelle Durchführung war in zwei Testreihen aufgeteilt. In der Testreihe 1 wurden die Ausgangsproben in Na_2SO_4-Lösungen mit 3,0 bzw. 30 g/L SO_4 gelagert. Diese Konzentrationen simulieren einen Sulfatangriff XA2 (obere Grenze) bzw. die Testbedingungen bei bisher üblichen Prüfungen des Sulfatwiderstands von Bindemitteln für Beton. Die Lagerungsdauer betrug 7 d bei einem Lösung-zu-Feststoff-Verhältnis von 45:1 (Masse). Zur Vermeidung der Strukturänderung von C-A-S-H durch Decalcificierung, und um damit die realen chemischen Bedingungen in der Porenlösung des Betons während eines Sulfatangriffs besser zu simulieren, wurden in Parallelversuchen die Lösungen mit 90 mmol/L $Ca(OH)_2$ gesättigt (Testreihe 2). Anschließend wurden die Suspensionen filtriert und Produkte mit verschiedenen Methoden analysiert.

Ergebnisse und Diskussion

Testreihe 1 (ohne Portlanditzugabe)

Nach der Lagerung der C-(K)-A-S-H-Proben in Sulfatlösungen konnte in der Testreihe 1 keine Bildung von kristallinen Phasen festgestellt werden (Abbildung 1, links). Der pH-Wert der entsprechenden Filtrate liegt unterhalb der Portlanditsättigung (Abbildung 2), was zu einer Decalcifizierung der C-A-S-H-Phasen führt. Silicium und Aluminium gehen nur zu einem geringen Anteil von ≤ 0,5 M.-% (bezogen auf die Einwaage) in Lösung, resultierend in leicht niedrigeren Al[4]/Si-Verhältnissen, verglichen mit den Referenzen (C3 und C4 in Tabelle 3).

Abbildung 1. Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben nach der Lagerung in Na_2SO_4-Lösungen ohne (Testreihe 1) und mit Portlanditzugabe (Testreihe 2). Ref: nicht-gelagerte Ausgangsproben; C: C-(K)-A-S-H; E: Ettringit; P: Portlandit; G: Gips, Cc: Calcit.

Analog zu den Ergebnissen der ^{29}Si-NMR zeigt sich in den entsprechenden ^{27}Al-NMR-Spektren eine schwache Verminderung der Intensität des vierfach-koordinierten Aluminiums bei 69 ppm, sichtbar an der leicht abgeflachten Steigung an der linken Seite der Peakflanke (Abbildung 3). Somit wird das Aluminium offenbar hauptsächlich aus den Brückentetraedern der C-(K)-A-S-H-Phasen gelöst. Ferner scheinen die CAH-Phasen unter den gegebenen Bedingungen stabil zu bleiben, da sich die Intensität der chemischen Verschiebung bei 9 ppm kaum ändert. Aufgrund der Decalcifizerung steigt in den Proben der Testreihe 1 erwartungsgemäß der Anteil von Q^2b und damit die mittlere Kettenlänge an (Tabelle 3).

Abbildung 2. pH als Funktion der Konzentrationen der Hauptkomponenten von C-A-S-H nach Lagerung in Sulfatlösungen. Volle Symbole: C-A-S-H, leere Symbole: C-(K)-A-S-H. Testreihe 2: Lagerungslösung wurde mit Portlandit gesättigt.

Das in den C-(K)-A-S-H-Proben (C2 und C4) eingebaute Kalium geht zum großen Teil in Lösung und bedingt einen Anstieg der pH-Werte. Angesichts der steigenden Löslichkeit von Aluminium mit steigendem pH-Wert aufgrund der Bildung von $Al(OH)_4^-$

wurden in den entsprechenden Filtraten höhere Aluminiumkonzentrationen gemessen (vgl. volle und leere Symbole in Abbildung 2). Gleichzeitig verschiebt sich durch das Eintreten des Kaliums in die Lösung das Lösungsgleichgewicht zwischen C-(K)-A-S-H und Ca^{2+} in Richtung niedrigerer Calciumkonzentrationen, deutlich sichtbar beim Vergleich der Calciumkonzentrationen in der Abbildung 2.

Tabelle 3. Auswertungsergebnisse der ^{29}Si-NMR-Spektren in den Referenzproben, sowie nach den Lagerungsversuchen in den Testreihen 1 und 2.

Proben	Lagerungs-lösung	Q^1		Q^2(1Al)		Q^2_b		Q^2_p		$Al_{[IV]}/Si$	MCL
	g/L SO_4^{2-}	[ppm]	[%]	[ppm]	[%]	[ppm]	[%]	[ppm]	[%]		
C1 (Ref)	--	-79,5	32,7	-81,8	9,0	-83,4	4,1	-85	54,2	0,045	6,39
C2 (Ref)	--	-79	37,4	-81,5	9,4	-82,9	6,8	-84,9	46,4	0,047	5,80
C3 (Ref)	--	-79,5	26,2	-81,8	16,8	-83,7	3,4	-85,1	53,6	0,084	8,27
C4 (Ref)	--	-79,1	28,9	-82	19,3	-83,3	5,3	-85,2	46,5	0,096	7,58
Testreihe 1											
C3	3	-79,3	22,8	-81,6	16,3	-83,4	11,1	-85,4	49,8	0,082	9,49
	30	-79,4	15,5	-81,9	16,1	-83,5	14,6	-85,6	53,8	0,081	13,97
C4	3	-79,2	19,1	-81,6	18,6	-83,4	12,1	-85,4	50,1	0,093	11,43
	30	-79,1	17,0	-81,5	18,5	-83,5	14,5	-85,3	50,0	0,092	12,88
Testreihe 2											
C1	3	-79,4	40,0	-81,7	7,2	-83,3	4,3	-84,6	48,6	0,036	5,18
	30	-79,2	40,8	-81,7	6,8	-83,4	2,2	-84,4	50,2	0,034	5,07
C2	3	-79,3	38,3	-81,5	8,0	-83,1	4,7	-84,6	49,0	0,040	5,43
	30	-78,9	39,1	-81,1	7,6	-82,4	2,9	-84,3	50,4	0,038	5,31
C3	3	-79,6	37,2	-81,7	8,5	-82,8	4,5	-84,6	49,8	0,043	5,60
	30	-79,0	38,4	-81,5	7,2	-83,1	4,2	-84,5	50,2	0,036	5,40
C4	3	-79,4	40,1	-81,7	13,2	-83,3	5,7	-84,6	41,0	0,066	5,31
	30	-79,2	41,9	-81,5	12,5	-83,5	3,4	-84,8	42,2	0,062	5,07

Die Abwesenheit von Ettringit und/oder Gips in den Proben der Testreihe 1 belegt, dass zumindest bei den gegebenen experimentellen Bedingungen die Menge des gelösten Calciums aus den C-A-S-H-Phasen unabhängig von der Sulfat- oder Aluminiummenge in der Lösung für eine Ettringit- und/oder Gipsbildung nicht ausreicht.

Abbildung 3. ^{27}Al-NMR-Spektren der Proben nach der Lagerung in Na_2SO_4-Lösungen ohne (Testreihe 1) und mit Portlanditzugabe (Testreihe 2).

Testreihe 2 (mit Portlanditzugabe)

Oberhalb des Sättigungs-pH-Werts von Portlandit (Testreihe 2) bilden sich Ettringit und – bei hohen Sulfatkonzentrationen – Gips (Abbildung 1, rechts). Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen von Müllauer [7] in seiner Dissertation zu den „Mechanismen des Sulfatangriffs auf Beton” an zementhaltigen Systemen überein.

Die chemische Zusammensetzung der Filtrate spiegelt den Verlauf der Phasenneubildung in der Testreihe 2 wider (Abbildung 2). Obwohl die Löslichkeit von Aluminium mit dem höheren pH-Wert steigt, wurden hier im Vergleich zur Testreihe 1 insgesamt niedrigere Aluminiumkonzentrationen gemessen, was auf die beobachtete Ettringitbildung zurückzuführen ist. Durch die Portlanditzugabe in der Testreihe 2 wurden in den entsprechenden Filtraten höhere Calciumkonzentrationen gemessen, v.a. in den Versuchen mit 3 g/L SO_4. In den entsprechenden Feststoffen sind die Reste vom überschüssigen Portlandit nachweisbar (Abbildung 1), welcher in den Versuchen mit 30 g/L SO_4 für die Gipsbildung verbraucht wird. Die Löslichkeit von Silicium aus C-A-S-H wird von dem Sulfatgehalt der Lösung kaum beeinflusst. Verglichen mit den Si-Konzentrationen in der Testreihe 1 wird sie vielmehr durch die Zugabe von Portlandit verringert, was dem Lösungsverhalten von C-A-S-H entspricht (z.B. [28]).

Die Veränderungen in der Nahordnung der C-(K)-A-S-H-Phasen infolge der Ettringitbildung werden v.a. beim Blick auf die ^{29}Si-NMR-Spektren sichtbar (Abbildung 4). So lässt sich in der Testreihe 2 in erster Linie eine Verkürzung der mittleren Kettenlänge anhand der zunehmenden Intensität des Q^1-Signals bei -79 ppm gut erkennen. Des Weiteren zeigen die Spektren eine relative Intensitätsminderung des Q^2(1Al)-Bandes (-83 ppm) gegenüber den Referenzen. Diese Intensitätsminderung ist auf eine Abnahme des Al[4]/Si-Verhältnisses (Aluminium auf den Brückentetraederpositionen) zurückzuführen (Tabelle 3), mit dem größten Rückgang von über 50% (bezogen auf die Referenz) in den C3-Proben.

C1 C2 C3 C4

Testreihe 2: 30 g/L SO_4, 3 g/L SO_4

Testreihe 1: 30 g/L SO_4, 3 g/L SO_4, Ref

-60 -80 -100 -120 ppm

Abbildung 4. ^{29}Si-NMR-Spektren der Proben nach der Lagerung in Na_2SO_4 -Lösungen ohne (Testreihe 1) und mit Portlanditzugabe (Testreihe 2).

In der Gegenüberstellung der Entwicklung der mittleren Kettenlänge und des $Al_{[IV]}$/Si-Verhältnisses in der Abbildung 5 ist z.T. eine gegenteilige Entwicklung in den beiden Testreihen anschaulich präsentiert.

Abbildung 5. Entwicklung des Al/Si-Verhältnisses für Al auf den Brückentetraederplätzen und der mittleren Kettenlänge in C-(K)-A-S-H-Proben in den Testreihen 1 und 2. Blaue Quadrate = Referenzen; gestrichelte Linien sind nur als Hilfslinien zu betrachten.

In den ^{27}Al-NMR-Spektren zeigt sich die Ettringitbildung durch die Entstehung einer zusätzlichen chemischen Verschiebung bei 13 ppm (Abbildung 3), die in zahlreichen Studien dem oktaedrisch koordinierten Aluminium, bzw. dem Ettringit zugeordnet wird (z.B. [24, 29]).

Der Vergleich der Spektren weist auf einen deutlichen Zusammenhang zwischen dem Al/Si-Verhältnis im C-A-S-H und dem resultierenden Ettringitgehalt hin: mit einem höheren Aluminiumangebot steigt der Anteil von Ettringit in den Produkten, wie in der Abbildung 3 zu sehen ist. Verglichen mit C-(K)-A-S-H, hat sich in den C-A-S-H-Proben deutlich mehr Ettringit gebildet, wobei die Gleichgewichts-pH-Werte in den Filtraten beider Reihen ähnlich sind (Abbildung 2). Durch die Zugabe von Portlandit und damit Ca^{2+}-Ionen bleibt der pH-Wert von Kalium unbeeinflusst. Vielmehr ist eine leichte Steigerung der pH-Werte bei höheren Sulfatkonzentrationen der Lagerungslösung zu verzeichnen, allerdings bedingt eine 10-fache Sulfatkonzentration nur einen minimalen Anstieg der Menge des gebildeten Ettringits. Oberhalb des Sättigungs-pH-Werts von Portlandit ist die sekundäre Ettringitbildung hauptsächlich von der Verfügbarkeit des löslichen Aluminiums und weniger von der Sulfatkonzentration der Lösung abhängig.

Die Massenbilanz der chemischen Zusammensetzungen der beanspruchten Proben und der Lagerungslösungen führt zu dem Ergebnis, dass sowohl Na^+-, als auch SO_4^{2-}-Ionen im C-A-S-H gebunden sein müssen. Eine Ausbildung kristalliner Natriumsulfat(hydrat)-Phasen oder anderer Na^+/SO_4^{2-}-haltiger Produkte kann dabei in Anbetracht der vorliegenden Messergebnisse ausgeschlossen werden. Die Messergebnisse deuten vielmehr auf eine differenzierte Bindung von Na- und Sulfationen an die C-A-S-H-

Oberfläche hin. Im stark basischen Bereich wird wegen der Deprotonierung der Silanolgruppen in der Reaktion:

$\equiv SiOH^0 + OH^- \leftrightarrow \equiv SiO^- + H_2O$

eine negativ geladene C-A-S-H-Oberfläche erzeugt [19, 30]. Die Ladungskompensation soll hauptsächlich über die Adsorption von Ca^{2+}-Ionen mit der Ausbildung von $\equiv SiO^{\cdots}Ca^+$ Gruppen erfolgen, was zur Erhöhung des Zetapotentials führt, vgl. [19]. Die Lagerungslösungen in der vorliegenden Arbeit enthalten allerdings einen deutlichen Überschuss an Na^+-Ionen, welche in Konkurrenz zu Ca^{2+} ebenfalls an die Silanolgruppen in der Art: $\equiv SiO^{\cdots}Na^0$ andocken können. Eine weiterführende Untersuchung zur Bestimmung des Zetapotentials an reinen C-A-S-H-Phasen könnte ausführlichere Informationen über den Bindungsmechanismus von Ca^{2+}, Na^+ und SO_4^{2-} an den C-A-S-H-Phasen bringen.

Fazit

In den bisherigen Studien zum Sulfatangriff wurden die Lagerungsversuche stets an den polyphasigen Systemen, wie sie in Zementmörteln oder Betonen vorliegen, durchgeführt. Solche Systeme stellen mehrere Aluminiumquellen für eine sekundäre Ettringitbildung zur Verfügung, weshalb eine Verfolgung der Aluminiummigration nur indirekt möglich und dadurch mit größeren Fehlern behaftet ist. Im Gegensatz hierzu stellt der Nachweis von Ettringit im Rahmen der vorliegenden experimentellen Anordnung - also in einem monophasigen Ausgangssystem - einen direkten Beleg für die Mobilisierbarkeit von Al aus C-A-S-H während des Sulfatangriffs dar.

Diese Reaktion findet bei einer ausreichenden Ca-Konzentration in der Porenlösung, bzw. oberhalb des Sättigungs-pH-Werts von Portlandit, statt. Unterhalb dieser Schwelle bildet sich kein Ettringit auch bei Anwesenheit von Aluminium in der Porenlösung. Somit spielt bei einem Sulfatangriff die Calciumkonzentration zusammen mit dem pH-Wert in der Porenlösung bezüglich der sekundären Ettringitbildung eine übergeordnete Rolle.

Der allgemein bekannte positive Effekt von puzzolanischen Zusatzstoffen gegenüber dem Sulfatangriff setzt sich somit aus physikalischen und chemischen Parametern zusammen. Die physikalischen Parameter schließen die Verdichtung des Porengefüges im Beton mit ein, während die chemische Resistenz auf der Untersättigung des Systems mit Portlandit infolge der puzzolanischen Reaktion basiert.

Literatur

[1] B. Lothenbach, B. Bary, P. Le Bescop, T. Schmidt, N. Leterrier, Sulfate ingress in Portland cement, Cem. Concr. Res., 40 (2010) 1211-1225.

[2] F. Bellmann, B. Möser, J. Stark, Influence of sulfate solution concentration on the formation of gypsum in sulfate resistance test specimen, Cem. Concr. Res., 36 (2006) 358-363.

[3] J.G. Wang, Sulfate attack on hardened cement paste, Cem. Concr. Res., 24 (1994) 735-742.

[4] B. Tian, M.D. Cohen, Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion?, Cem. Concr. Res., 30 (2000) 117-123.

[5] M. Santhanam, M.D. Cohen, J. Olek, Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack, Cem. Concr. Res., 33 (2003) 325-332.

[6] T. Schmidt, B. Lothenbach, M. Romer, J. Neuenschwander, K. Scrivener, Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements, Cem. Concr. Res., 39 (2009) 1111-1121.

[7] W. Müllauer, Mechanismen des Sulfatsangriffs auf Beton, Dissertation, Technische Universität München, 2013.
[8] J. Skalny, Marchand, J., Odler, I., Sulfate Attack on Concrete, Spon Press, 2002.
[9] D. Heinz, U. Ludwig, Mechanism of secondary ettringite formation in mortars and concretes subjected to heat treatment, ACI SP-100, (1987) 2059-2071.
[10] D. Heinz, U. Ludwig, I. Rüdiger, Delayed ettringite formation in heat treated mortars and concretes, Concr. Precasting Plant and Tech., (1989) 56-61.
[11] H.F.W. Taylor, C. Famy, K.L. Scrivener, Delayed ettringite formation, Cem. Concr. Res., 31 (2001) 683-693.
[12] A. Chabrelie, Mechanisms of Degradation of Concrete by External Sulfate Ions under Laboratory and Field Conditions, EPFL, Lausanne, 2010.
[13] I. Odler, Interaction between gypsum and the C-S-H phase formed in C_3S hydration, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Editions Septima, Paris, 1980, pp. 493-495.
[14] L. Divet, R. Randriambololona, Delayed Ettringite Formation: The Effect of Temperature and Basicity on the Interaction of Sulphate and C-S-H Phase, Cem. Concr. Res., 28 (1998) 357-363.
[15] Y. Fu, P. Xie, P. Gu, J.J. Beaudoin, Effect of temperature on sulphate adsorption/desorption by tricalcium silicate hydrates, Cem. Concr. Res., 24 (1994) 1428-1432.
[16] R. Barbarulo, H. Peycelon, S. Leclercq, Chemical equilibria between C–S–H and ettringite, at 20 and 85 °C, Cem. Concr. Res., 37 (2007) 1176-1181.
[17] A. Quennoz, Hydration of C3A with Calcium Sulfate Alone and in the Presence of Calcium Silicate, EPFL, Lausanne, 2011.
[18] L.E. Copeland, Reactions of Tobermorite Gel with Aluminates, Ferrites, and Sulfates, Portland Cement Association. Research and Development Laboratories,1967.
[19] D. Lowke, C. Gehlen, The zeta potential of cement and additions in cementitious suspensions with high solid fraction, Cem. Concr. Res., 95 (2017) 195-204.
[20] R. Barbarulo, Comportement des materiaux cimentaires: Actions des sulfates et de la temperature. , École Normale Supérieure de Cachan, France 2003.
[21] C. Famy, K.L. Scrivener, A. Atkinson, A.R. Brough, Influence of the storage conditions on the dimensional changes of heat-cured mortars, Cem. Concr. Res., 31 (2001) 795-803.
[22] R.S. Gollop, H.F.W. Taylor, Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. IV. Reactions of a slag cement paste with sodium and magnesium sulfate solutions V. Comparison of different slag blends, Cem. Concr. Res., 26 (1996b) 1747.
[23] Q. Ding, J. Yang, D. Hou, G. Zhang, Insight on the mechanism of sulfate attacking on the cement paste with granulated blast furnace slag: An experimental and molecular dynamics study, Constr. Build. Mater., 169 (2018) 601-611.
[24] T. Gutberlet, H. Hilbig, R.E. Beddoe, Acid attack on hydrated cement — Effect of mineral acids on the degradation process, Cem. Concr. Res., 74 (2015) 35-43.
[25] G. Renaudin, J. Russias, F. Leroux, C. Cau-dit-Coumes, F. Frizon, Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples--Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses, J. Solid State Chem., 182 (2009) 3320-3329.
[26] M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated portland cements: a high-field 27Al and 29Si MAS NMR investigation, Inorganic chemistry, 42 (2003) 2280-2287.
[27] M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy, Cem. Concr. Res., 34 (2004) 857-868.
[28] J. Haas, A. Nonat, From C–S–H to C–A–S–H: Experimental study and thermodynamic modelling, Cem. Concr. Res., 68 (2015) 124-138.
[29] M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy, Cem. Concr. Res., 36 (2006) 3-17.

[30] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, L. Gauckler, Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases, J. Colloid Interface Sci., 323 (2008) 301-312.

Ansprechpartner:

Prof. Dr.-Ing. Detlef Heinz heinz@tum.de

Technische Universität München
Baumbachstraße 7
81245 München

Thienel, K.-Ch.; Beuntner, N.; Chucholowski, C.; Scherb, S.

Performance of calcined clays in mineral construction materials

1 Introduction

Calcined clays are expected to become the alternative as pozzolanic substitution of mineral binders such as cement and lime [1]. They can be either the only substitution or may be used in combination with other inert or reactive supplementary cementitious materials (SCM). Most of these calcined clays will originate from low-grade kaolinitic or illitic clays since there are abundant sources available worldwide. Besides, they are economically interesting since they lack competing markets.

Such promising future should not be shaded by dark clouds. Thus, some insight is needed into the suitability and efficiency especially of a low-grade kaolinitic calcined clay when used in mineral construction materials. Several requirements are related to their potential use as SCM. They should maintain the usual processing window of cementitious binder, develop the necessary strength already at early ages and provide a dense matrix. Additionally, one seeks a positive impact upon shrinkage and improved durability properties.

Three possible areas of application will be highlighted here which where low-grade kaolinitic clay calcined at different temperatures were tested already in full scale production:

- Application as SCM,
- partial replacement of CaO in calcium silicate masonry units and
- substitution of sulfate carrier and partial replacement of cement in autoclaved aerated concrete.

2 Industrial scale production of calcined clays

Industrial scale production of calcined clays is well established for metakaolin. Most research on other types of metaclays and especially on calcined clay mixes is restricted to laboratory calcination e.g. [2-4], small scale production in pilot plants [5, 6] or trials using existing industrial installations [7].

Two types of plants are interesting for full scale industrial production. Flash calcination is state of the art for metakaolin and has probably the greatest significance in the future. Flash calcining exposes material up to 2 mm grain size for a short dwell time of one to two seconds of the temperature in the calciner. Figure 1 shows such installation [8].

Existing rotary kilns were also used to produce calcined clays on an industrial scale [9, 10]. Here, special attention was paid to the production of a reactive calcined clay mixture with the least possible economic effort and in combination with ecological aspects [9]. The raw clay cannot be ground in advance, since such kilns are operated in counter flow principle. Thus, only roughly processed raw granules with grain sizes of up to 100 mm are fed into the rotary kiln. The ecological aspect are taken into account by selecting the lowest possible but most efficient calcination temperature below the deacidification of calcite. Figure 2 shows a suitable plant, which is classically used for the production of expanded clay.

In both cases milling to the designated particle size distribution takes place after calcination either in a roller or a ball mill.

Figure 1: Industrial flash calciner, Flume, France [8]

Figure 2: Industrial rotary kilns, Pautzfeld, Germany [11]

The technological challenge with the rotary kiln is that all phyllosilicates contained in the clay mixture are dehydroxylated as evenly as possible down to the core of the particles. A possible criterion in production monitoring is the determination of the annealing loss. This is usually between 8 and 12 wt% for raw clays depending on the type and amount of phyllosilicates present with low calcite content and should be limited after calcination as for established SCM. Considering all boundary conditions the optimum temperature found in laboratory is lower than the operation temperature in an industrial kiln.

Figure 3 gives an impression of the changes in mineral composition for a mixed layer clay. The interesting temperature for a powerful SCM ranges from 650 °C to 750 °C. In this case the kaolin is transferred completely into metakaolin. It must be pointed out, that this temperature range is not necessarily the interesting temperature range for other applications than SCM as can be seen in chapters 3.2 and 3.3. It will be pointed out in the application examples, which impact may result from deviations from an optimum calcination temperature.

Figure 3: Changes in mineral composition with temperature [12]

3 Applications of industrially calcined clays in mineral construction materials

3.1 Calcined clays as supplementary cementitious material

The first application in focus is the use of calcined clays as SCM. Low-grade kaolinitic clays having a kaolinite content as low as 25 wt% were considered earlier being rather inert fillers than exhibiting a reasonable pozzolanic reaction. Intense investigation in different places worldwide shifted them more into focus. Meanwhile especially low-grade kaolinitic are regarded as potential SCM or as a main component in binary or ternary cements.

3.1.1 Bleeding of concrete

Calcined clays have a higher water demand than cement or fly ash [13, 14]. This influences workability and is important when selecting the right superplasticizer [15]. The higher water demand comes in handy when bleeding of concrete is at concern. A maximum bleeding water value of 3 kg/m^3 is considered suitable for structural concrete. Below 2 kg/m^3 the concrete can be used for trafficked elements and below 1 kg/m^3 the mix is applicable for exposed concrete [16]. The replacement of 20 wt% cement by calcined clay (CT 750 °C) reduces bleeding of concrete significantly (Figure 4). The improved water retention of mixes containing this calcined clay is due to its higher water demand compared to the cements used. This effect may be attributed mainly to its higher surface area, intercalation effects [17] and partially to a different surface charge [13].

Figure 4: Reduced bleeding of fresh concrete due to calcined clay as SCM [13]

3.1.2 Sprayed concrete

Beuntner et al [18] reported on a first attempt to utilize calcined clays as part of a shotcrete formulation. A tried and tested fly ash containing shotcrete was sprayed in a spraying tunnel in a dry process as a reference (SC-FA) and the results compared with those of two calcined clay containing shotcretes. The initial formulation (SC-FA) had a cement : fly ash ratio of 0.78 : 0.22. Fly ash was replaced first 1 : 1 by calcined clay (SC1-CT (750 °C)). In a second step (SC2-CT (750 °C)) the ratio was shifted slightly in favor of calcined clay (cement : CT of 0.75 : 0.25). The water-binder ratios of the three shotcretes were subsequently determined by drying. The reference shotcrete (SB-FA) had a w/b of 0.40 while for the shotcretes with calcined clay w/b was 0.48 in case of SC1-CT (750 °C) and 0.49 for SC2-CT (750 °C).

The early age strength values achieved in the tests were determined using the penetration needle method [19]. The reference shotcrete falls into the category J1 [18] and is therefore suitable for the application of thin layers on dry substrates. No special static requirements are placed on this shotcrete category in the first few hours [20]. J1 shotcrete is characterized by low dust generation and reduced rebound. The two blue lines define the range of shotcrete category J1. The shotcrete can still be classified in the category J1 after the substitution of fly ash by calcined clay (CT 750 °C) (Figure 5). The early age strength values are in between the J1 limits until three hours after the time of spraying.

An important aspect is the tightness of a shotcrete structure. It can be evaluated via the water penetration depth. Dense shotcrete is particularly needed where the shotcrete is applied to the rock face without an intermediate seal and where there is later a risk of sintering of the drainage pipes due to lime-rich mountain water. In the test, the two shotcretes with the calcined clay (CT 750 °C) perform significantly better than the

reference (Figure 6) although they were sprayed with a significantly higher water-binder ratio. These two meet the requirements of the EFNARC guideline for shotcrete with regard to permeability [21] which is a mean water penetration depth of 20 mm in maximum.

Figure 5: Impact of fly ash (SC-FA) and calcined clay (SC1-CT (750 °C) and SC2-CT (750 °C)) on early age strength of shotcrete

Figure 6: Impact of fly ash (SC-FA) and calcined clay (SC1-CT (750 °C) and SC2-CT (750 °C)) on water penetration depth of shotcrete [18, 22]

The calcined clay used offers a further advantage over fly ash. It binds significantly more and faster calcium hydroxide from the pore fluid and provides a less porous matrix [18]. Both effects reduce the sintering potential (Figure 7), which can otherwise result in time-consuming and costly repair measures in tunnel structures due to the leaching of Ca^{2+}-ions from the shotcrete and the subsequent failure [23]. In Austria, the sintering potential is determined according to a method described in the ÖVBB guideline "Spritzbeton" [24]. In tenders, demands for a maximum value of 0.55 kg CaO/t of shotcrete often appear in order to minimize the risk of calcite precipitation [23]. The two shotcrete with calcined clay CT 750 °C meet this requirement (Figure 7).

Figure 7: Impact of fly ash (SC-FA) and calcined clay (SC1-CT (750 °C) and SC2-CT (750 °C)) on sintering potential of shotcrete [22, 25]

3.1.3 Compatibility with different cements

The compatibility of the calcined natural clay mix (CT 750 °C) was tested on mortar made with eight different cements using a 20 wt% replacement [13]. At a 20 wt% replacement level an activity index of 80 % stands for inert material while at 100 % the mixed binder can be denoted as efficient as the corresponding pure cement. Compressive strength results are given in Figure 8 as activity indices, which defines the ratio between the strength of a reference and the sample containing the substitution. Thus, strength measured with the mixes containing calcined clay can be compared directly with their references at each testing age. At the same time, the potential can be evaluated of the combination of the calcined clay CT 750 °C when used with different cement types.

The activity indices change with mortar age. At one day the calcined clay acts mostly as inert material. A higher activity value at this age is rather due to the low strength of the reference mix [13] and normal test scatter than a significant effect. At seven days differences between cement types show up. For CEM I, CEM II containing a natural puzzolan and CEM III the effect of calcined clay becomes visible but is not very pronounced. On the other hand CEM II cements containing ground blast furnace slag approach or exceed the strength of the reference mixes at this age. The two CEM II/A-LL cements are in between the two other groups. At 28 days mortars containing 20 wt% calcined clay CT 750 °C reach or exceed significantly the compressive strength of their

corresponding references. CEM I and CEM II/B-P still represent the lower end while the others show no clear order. This does not change with increasing age except for CEM III/A. Its activity index decreases and levels off slightly above 80 %. This decline in due to a pronounced increase in compressive strength of the reference while the strength of the mix containing calcined clay CT 750 °C remains constant [13]. The latter can be due to an insufficient supply of portlandite.

Figure 8: Activity indices of blende mortar made with calcined clay (CT 750 °C) and various types of cement [13, 14]

3.1.4 *k*-value

The method of calculating *k*-values is generally applicable to type II additions according to DIN EN 206 [26]. The *k*-value concept is based on the comparison of the performance of a reference concrete with a selected cement against a test concrete in which part of this cement is replaced by the addition in focus. The evaluation and assessment of calcined clays as type II addition was formerly based on CUAP 03.03/32 [27]. The necessary concrete tests yield similar results as the aforementioned mortar tests and result in a potential *k*-value for the calcined natural clay (CT 750 °C) in combination with a CEM I that ranges in between those for slag and metakaolin [14].

3.1.5 Resistance against chloride ingress

The resistance against the penetration of chlorides into the concrete structure is an important property for the durability of reinforced concrete structures. The chloride migration coefficient of concrete can be drastically reduced by partially replacing the cement with calcined clay (CT 750 °C) (Figure 9) [28]. Its high aluminum content yields in concrete already at a low substitution rate of 11 wt% a significantly improving corrosion protection for embedded reinforcement. At 90 d the migration coefficient is down to one third for a replacement of 25 wt% as compared to the reference Portland cement concrete.

Figure 9: Impact of calcined clay (CT 750 °C) on chloride ingress into concrete [28]

3.1.6 Shrinkage

The impact of calcined clay (CT 750 °C) on shrinkage was tested on two concretes. The impact of the calcined clay is comparable to that known for other SCM. A 20 wt% replacement of cement by calcined clay reduced slightly shrinkage beyond 90 days in both cases. The effect is more obvious in combination with CEM II/A-LL 32,5R.

Figure 10: Impact of calcined clay (CT 750 °C) on shrinkage of concrete [13]

3.2 Calcined clay as substitute for lime in calcium silicate masonry units

In the second field of full scale industrial applications low-grade kaolinitic clays calcined at higher temperatures than commonly used for SCM react with lime under such hydrothermal conditions that are used for the production of calcium silicate masonry units. In the following this clay, which is calcined at 1000 °C, is designated as amorphous clay (AT 1000 °C). Additionally, the normally inert fine ground quartz content in the natural clay mix (see Figure 3) becomes reactive. When used as partial replacement of the lime it reduces further the already low carbon footprint of calcium silicate masonry units.

Figure 11 shows mean strength result obtained for one type of brick and two block types which were all produced on an industrial scale in a block plant. The use of the amorphous clay improves compressive strength up to a calcined clay content of more than 30 wt% in the binder. Similar effects were observed in a research project which investigated the application of calcined clay (CT 650 °C) and amorphous clay (AT 1000 °C) [29]. In this particular case the amorphous clay improves the compressive strength values even when replacing 60 wt% of the lime while the calcined clay (CT 650 °C) has no beneficial effect (Figure 12). The rather poor performance of the calcined clay (CT 650 °C) highlighted the importance of the calcination temperature. For the given clay a calcination temperature is too low. Thus there are still small amounts of kaolinite present (Figure 3) and additionally, the calcination temperature for the muscovite content of this clay is insufficient to prevent its negative effect on the compressive strength of hydrothermally hardened calcium silicate masonry units [30].

Figure 11: Impact of calcined clay content in the binder on compressive strength of different types of calcium silicate units

Both calcined clays increase the flexural strength calcium silicate masonry units (Figure 13). Again, the amorphous clay (AT 1000 °C) outperformed the calcined clay (CT 650 °C). No disturbing impact can be observed when using the calcined clay (CT 650 °C) in contrast to the compression test results. Thus, one can assume that other

effects such as a better compactability more or less compensate the negative effect of insufficient calcination temperature.

Figure 12: Compressive strength of solid calcium silicate units [29]

Figure 13: Flexural strength of solid calcium silicate units [29]

3.3 Calcined clays as binder component in autoclaved aerated concrete

The third field of application for low-grade kaolinitic calcined clays is the use as part of the mineral binder in autoclaved aerated concrete (AAC). These binders usually contain gypsum-based materials, which cause a high sulfur content in the eluate and jeopardize the recyclability of AAC [31]. However, these sulfate carriers favor the formation of tobermorite during hydrothermal hardening and lead to a predominantly well-crystallized house of cards structure with a low shrinkage behavior. These advantages should not be compromised by using calcined clays for replacing completely these sulfate carriers and also part of the cement.

3.3.1 Compressive strength

Three types of ACC of different strength and density classes (PP2-0.35, PP2-0.40 and PP4-0.50) were investigated in laboratory first and later in full-scale production [32-34]. PP2-0.35 and PP2-0.40 represent cement-rich AAC formulations while PP4-0.50 is a lime-rich mixture. First the anhydrite was substituted for all AAC and in two further step additionally 10 wt% and 20 wt% or for PP4-0.50 30 wt% of the cement. The impact of using AT (1000 °C) on the compressive strength can be seen in Figure 14. The compressive strength values for the AT PP2-0.35 and AT PP2-0.40 series remain at the same level as the respective reference samples. In the case of the AT PP4-0.50 series, the strength values decrease with increasing substitution.

The use of calcined clay CT (750 °C) initially results in higher compressive strength for all series (Figure 15). The measured strength values only decrease again when in addition to the anhydrite 20 wt% of the cement are replaced. The CT PP2-0.35 and CT PP4-0.50 series still remain above the values of the reference samples. Only for CT PP2-0.40 the strength falls below the reference for the maximum replacement investigated.

Figure 14: Compressive strength of different AAC made with high temperature calcined clay (AT (1000 °C))

Figure 15: Compressive strength of different AAC made with calcined clay (CT (750°C))

3.3.2 Elutability of sulfate

Most important is the determination of the elutability of sulfate from the autoclaved aerated concrete samples. It was carried out according to DIN 38414 Part 4 [35]. The resulting eluate is chemically analyzed by means of inductively coupled plasma (ICP-OES) using optical emission spectrometry.

Figure 16 and Figure 17 show the results obtained. The figures contain the classification limits Z2 or Z1.2 according to LAGA 20 [36] for comparison. The measured sulfate contents in the eluate are reduced to below 40 % of the original value by exchanging the anhydrite against the calcined clay AT (Figure 16). Due to the additional partial substitution of 10 wt% cement, the measured values decrease further and remain with higher cement substitutions below the level defined by Z1.2. The application of calcined clay CT also significantly reduces the sulfate content in the eluate compared to the reference samples (Figure 17). Here, only one batch yields a result below the Z1.2 limit.

Some of the values are so low that they meet the 250 mg/l threshold given in the regulation laying down requirements for the introduction or discharge of substances into groundwater, for the incorporation of substitutes and for the use of soil and soil-like material [33]. Due to the determined sulfate leaching, the direct undiluted use of aerated concrete construction waste as mineral substitute building material becomes possible in future for installation class 1 (classification value Z1.2, installation under favorable hydrological site conditions) and installation class 2 (classification value Z2, limited installation with defined technical safety measures) according to LAGA 20 [32] and thus the direct recyclability of AAC is given. According to the Ordinance on Alternative Building Materials for Recycled Building Materials [33], only the reference AAC produced without the calcined clays still have to be classified in the highest class, recycling class 3, due to sulfate values above 800 mg/l.

Figure 16: Sulfate content in eluate for different AAC made with high temperature calcined clay (AT (1000 °C))

Figure 17: Sulfate content in eluate for different AAC made with calcined clay (CT (750 °C))

3.3.3 Morphology

The final question is the influence of either of the calcined natural clay mixes on the morphology of tobermorite. SEM images of the extreme samples (reference and maximum replacement rate) are shown for the PP2-0.35 series taken with a Zeiss EVO LS15. Figure 18 and Figure 19 mirror the series using calcined clay CT (750 °C), Figure 20 and Figure 21 the sample where the calcined amorphous clay AT (1000 °C) was used. It can clearly be seen that the tobermorite is available in all figures.

1 µm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 Spot Size = 350
Mag = 20.00 K X WD = 10.0 mm
UniBwM
Institut für Werkstoffe des Bauwesens

Figure 18: SEM image of REF PP2-0,35

1 µm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 Spot Size = 350
Mag = 20.00 K X WD = 11.0 mm
UniBwM
Institut für Werkstoffe des Bauwesens

Figure 19: SEM image of CT (750 °C) PP2-0,35 (20 wt% cement)

When comparing the images of the reference samples more closely with those of the CT- (Figure 18 and Figure 19) and AT-modified samples (Figure 20 and Figure 21) it is noticeable that the morphology of the tobermorite in the sample where CT (750 °C) replaced 100 wt% sulfate carrier and 20 wt% cement looks like that of the reference. The tobermorite plates are arranged in the desired house of cards structure. The morphology of both references differs slightly since they originate from different batches. In the sample with AT (1000 °C), on the other hand, this structure changes into a strip-like structure. The tobermorite is only partially arranged in a house of cards structure and the card's morphology differs. What causes this modified morphology of the AT-modified sample is still unclear. A similar morphology was observed already in the first part of the investigation [32], when CT (650 °C) replaced in the first step the sulfate carrier only.

1 µm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 Spot Size = 300
Mag = 20.00 K X WD = 9.5 mm
UniBwM
Institut für Werkstoffe des Bauwesens

Figure 20: SEM image of REF PP2-0,35

1 µm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 Spot Size = 300
Mag = 20.00 K X WD = 9.0 mm
UniBwM
Institut für Werkstoffe des Bauwesens

Figure 21: SEM image of AT (1000 °C) PP2-0,35 (20 wt% cement)

4 Conclusions

A natural clay mix with a low kaolinite content calcined at 750 °C proved its suitability as SCM in full scale tests in many aspects. It can be used in shotcrete and normal concrete applications. Its potential k-value ranges in between those for slag and metakaolin which makes it interesting for many concrete producers.

The calcined clay and another variety calcined at 1000 °C can be utilized as lime substitution in calcium silicate masonry units. The results highlight the need of a sorrow investigation of the calcination temperature in rotary kilns since it must be high enough to rule out negative effects of any of the phyllosilicates in the natural clay mix. Amorphous clay calcined at higher temperature reacts under hydrothermal conditions and can replace up to 60 wt% of the lime without reducing compressive strength.

The low-grade kaolinitic calcined clays can also serve as part of the mineral binder in autoclaved aerated concrete (AAC). They can replace completely calciumsulfate-based materials and also part of the cement while maintaining strength classes. Such AAC made with calcined clays needs no special considerations anymore when being demolished.

Acknowledgement

The underlying projects were funded by Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e. V. (AiF) under the grant KF3029602KI2, by Deutsche Bundesstiftung-Umwelt (DBU) under the grants 29083, 32524/01, 32524/02 and by Liapor GmbH & Co. KG. The authors thank for financial support. Additionally the authors thank Südbayerisches Portland-Zementwerk Gebr. Wiesböck & Co. GmbH for conducting the shotcrete tests.

References

1. Scrivener, K.L., John, V.M., and Gartner, E.M., *Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO_2, cement-based materials industry*. 2016, United Nations Environment Programme: Paris. p. X, 50.
2. Tironi, A., Trezza, M.A., Scian, A.N., and Irassar, E.F., *Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans.* Construction and Building Materials, 2012. **28**(1): p. 276-281.
3. Taylor-Lange, S.C., Riding, K.A., and Juenger, M.C.G., *Increasing the reactivity of metakaolin-cement blends using zinc oxide.* Cement and Concrete Composites, 2012. **34**(7): p. 835-847.
4. Schulze, S.E. and Rickert, J., *Pozzolanic Acitivity of Calcined Clays*, in *ACI SP 289 - 12th International Conference on Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues*, Holland, T.C., Gupta, P.R., and Malhotra, V.M., Editors. 2012, Sheridan Books: Prag. p. 277-288.
5. Trümer, A. and Ludwig, H.-M., *Calcined clays as supplementary cementitious material*, in *18. Internationale Baustofftagung ibausil*. 2012, F. A. Finger - Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar: Weimar. p. 10627-10634.
6. Snellings, R., Horckmans, L., Van Bunderen, C., Vandewalle, L., and Cizer, Ö., *Flash-calcined dredging sediment blended cements: effect on cement hydration and properties.* Materials and Structures, 2017. **50**(6): p. 241.
7. Almenares, R.S., Vizcaíno, L.M., Damas, S., Mathieu, A., Alujas, A., and Martirena, F., *Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans.* Case Studies in Construction Materials, 2017. **6**: p. 225-232.
8. San Nicolas, R., *Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash*, in *Mécanique, énergétique, génie civil, procédés*. 2011, Université de Toulouse.

9. Fuchs, W., *Liament - Entwicklung einer Prozessführung zur Herstellung eines Betonzusatzstoffs auf Basis von calciniertem Ton mit Potenzial zur Ressourcenschonung und Energieeinsparung*. 2010, Deutsche Bundesstiftung Umwelt: Hallerndorf/Pautzfeld. p. 20.
10. Beuntner, N. and Thienel, K.-C., *Properties of Calcined Lias Delta Clay - Technological Effects, Physical Characteristics and Reactivity in Cement*, in *1st International Conference Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Scrivener, K. and Favier, A., Editors. 2015, Springer Netherlands: Lausanne. p. 43-50.
11. Beuntner, N., *Zur Eignung und Wirkungsweise calcinierter Tone als reaktive Bindemittelkomponente in Zement*, in *Fakultät für Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften*. 2017, Universität der Bundeswehr München: Neubiberg. p. VI/161/29.
12. Thienel, K.-C. and Beuntner, N., *Ökologisch und technisch verbesserte Betone durch den Einsatz alternativer Zusatzstoffe*, in *Nachhaltigkeit und Innovation*, Schwarz, J. and Thienel, K.-C., Editors. 2013, Universität der Bundeswehr München, Fakultät für Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften: Universität der Bundeswehr München. p. 58-65.
13. Thienel, K.-C. and Beuntner, N., *Effects of Calcined Clay as Low Carbon Cementing Materials on the Properties of Concrete*, in *Concrete in the Low Carbon Era*, Jones, M.R., et al., Editors. 2012, University of Dundee – Concrete Technology Unit: Dundee, UK. p. 504-518.
14. Thienel, K.-C. and Beuntner, N., *Calcinierte Tone und ihr Potenzial für die moderne Betontechnologie*, in *14. Symposium Baustoffe und Bauwerkserhaltung KIT - Betone der Zukunft - Herausforderungen und Chancen*, Nolting, U., et al., Editors. 2018, KIT Scientific Publishing: Karlsruhe. p. 37-48.
15. Schmid, M., Beuntner, N., Thienel, K.-C., and Plank, J., *Colloid-Chemical Investigation of the Interaction Between PCE Superplasticizers and a Calcined Mixed Layer Clay*, in *Calcined Clays for Sustainable Concrete - Proccedings of the 2nd International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Martirena, F., Favier, A., and Scrivener, K., Editors. 2018, Springer Nature: La Havanna, Cuba. p. 434-439.
16. Deutscher Beton- und Bautechnik-Verein E.V., *DBV-Merkblatt "Besondere Verfahren zur Prüfung von Frischbeton"*, in *Ermittlung der Blutneigung (Eimerverfahren)*. 2007, Deutscher Beton- und Bautechnikverein: Berlin. p. 3.
17. Neißer-Deiters, A., *Einfluss der Calcinierungstemperatur auf physikalisch-hygroskopische Eigenschaften calcinierter Tone am Beispiel Muskovit*, in *Institut für Werkstoffe des Bauwesens*. 2018, Universität der Bundeswehr München: Neubiberg. p. 72.
18. Beuntner, N., Lange, S., and Thienel, K.-C., *Optimierung von Spritzbeton durch calcinierten Ton*, in *Nachhaltigkeit und Innovation in Baubetrieb und Tunnelbau. Festschrift zum 60. Geburtstag von Uni.-Prof. Dr.-Ing. Jürgen Schwarz*, Schwarz, J., Editor. 2014, Verlag Dr. Hut: München. p. 569-577.
19. DIN EN 14488-2, *Prüfung von Spritzbeton - Teil 2: Druckfestigkeit von jungem Spritzbeton / Testing sprayed concrete - Part 2: Compressive strength of young sprayed concrete*. 2006, Beuth-Verlag. p. 12.
20. Girmscheid, G. *Baubetrieb und Bauverfahren im Tunnelbau*. 2008; 2. Aufl.:[XIX, 694 S.].
21. EFNARC, *Europäische Richtlinie für Spritzbeton / European specification for sprayed concrete*. 1997, Farnham, UK: EFNARC. p. 32.
22. Lange, S., *Auswirkung calcinierter Tone auf die Eigenschaften von Spritzbeton*, in *Institut für Werkstoffe des Bauwesens*. 2013, Universität der Bundeswehr München: Neubiberg. p. 114.
23. Bernstein, S., Pichler, C., Astner, M., and Lackner, R., *Numerisches Berechnungsmodell für Calcium-Lösung und Diffusion in zementgebundenen Baustoffen: Anwendung zur Optimierung des Bindemitteldesigns und der Spritzbetonrezeptur*, in *18. Internationale Baustofftagung ibausil*. 2012, F. A. Finger - Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar: Weimar. p. 20235 - 20242.
24. Österreichische Vereinigung für Beton und Bautechnik, *ÖVBB-Richtlinie Spritzbeton*. 2009: Wien p. 93.
25. Bernstein, S. Versinterungspotenzial von Spritzbeton mit Flugasche bzw. calciniertem Ton. Recepient: Beuntner, N.
26. DIN EN 206, *Concrete - Specification, performance, production and conformity*. 2013. p. 96.

27. Deutsches Institut für Bautechnik, *CUAP 03.01/32 Natural Calcined Pozzolana as Type II Addition*. 2005, EOTA: Brüssel. p. 17.
28. Thienel, K.-C. and Beuntner, N., *Effective alternatives for precast concretes – New additions to concrete.* BFT International, 2014. **80**(2): p. 10-12.
29. Eden, W., Scherb, S., Thienel, K.-C., Burtscher, W., and Wolfram, S., *Einsatz von calciniertem Ton als Bindemittelkomponente zur Verbesserung der CO2-Bilanz bei gleichzeitiger Optimierung der Kalksandsteinqualität - Gemeinsamer Schlussbericht zum Kooperationsprojekt KF3029502 KI2*. 2015, Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e. V. (AiF). p. 67.
30. Eden, W. and Buhl, J.-C., *Entwicklung eines Schnellprüfverfahrens auf der Basis von Röntgen-Diffraktometrie zur Eignungsbeurteilung von Zuschlägen für die Kalksandstein-Produktion. Teil1: Einfluss der Minerale*, in *Forschungsberichte der Forschungsvereinigung Kalk-Sand e. V.*, Kalk-Sand e. V., F., Editor. 2007, Forschungsvereinigung Kalk-Sand e. V.: Hannover. p. 82.
31. Homann, M., *Porenbeton Handbuch - Richtig Bauen mit Porenbeton*. Vol. 6. Auflage. 2008, Gütersloh: Bauverlag. p. 273.
32. Müller, H., Chucholowski, C., and Thienel, K.-C., *Sulfatarmer Porenbeton - Möglichkeiten einer sulfatträger- und zementfreien Rezeptur zur Verbesserung der Recyclingfähigkeit, Umweltverträglichkeit und CO_2-Bilanz von Porenbeton*. 2016: Haltern. p. 43.
33. Müller, H., Chucholowski, C., and Thienel, K.-C., *„Sulfatarmer Porenbeton“ Sulfatträger- und zementfreie Rezeptur zur Verbesserung der Recyclingfähigkeit, Umweltverträglichkeit und CO_2-Bilanz von industriell hergestelltem Porenbeton*. 2018: Haltern. p. 49.
34. Chucholowski, C., Müller, H., and Thienel, K.-C., *Improving the recyclability, environmental compatibility and CO_2 balance of autoclaved aerated concrete by replacing sulphate carrier and cement with calcined clays*, in *6th International Conference on Autoclaved Aerated Concrete*, Kreft, O., Editor. 2018, Ernst & Sohn: University Potsdam. p. 19.
35. DIN 38414-4, *Eluierbarkeit mit Wasser (S 4)*. 1994. p. 10.
36. Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, *Mitteilung der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 20 - Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen - Technische Regeln - Allgemeiner Teil*, Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, Editor. 2003: Mainz. p. 52.

Authors

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl-Christian Thienel christian.thienel@unibw.de
Bundeswehr University Munich,
Institute for Construction Materials
Werner-Heisenberg-Weg 39
85579 Neubiberg, Germany

Dr.-Ing. Nancy Beuntner nancy.beuntner@unibw.de
Bundeswehr University Munich
Institute for Construction Materials
Werner-Heisenberg-Weg 39
85579 Neubiberg, Germany

Carola Chucholowski M.Sc. carola.chucholowski@unibw.de
Bundeswehr University Munich
Institute for Construction Materials
Werner-Heisenberg-Weg 39
85579 Neubiberg, Germany

Dipl. Min. Sebastian Scherb sebastian.scherb@unibw.de
Bundeswehr University Munich
Institute for Construction Materials
Werner-Heisenberg-Weg 39
85579 Neubiberg, Germany

Pedersen, M. T., Skibsted, J.

Characterization of Ye'elimite and Calcium Sulfoaluminate Cements Incorporating Calcined Clays

1. Introduction

Calcium sulfoaluminate (CSA) cement attracts currently significant attention as an environmentally friendly alternative to ordinary Portland cement (OPC), since it can be produced with significantly lower CO_2 emissions. Ye'elimite ($Ca_4Al_6O_{12}SO_4$), often denoted as Klein's phase, is the principal component in CSA cement, which can be produced from calcium sulfate, limestone and bauxite. The amount of CO_2 released from the raw materials in the production of ye'elimite is approximately one-third of the corresponding quantity for alite [1], and in addition, ye'elimite is formed at 1250 °C which is about 200 °C lower than the upper temperature in Portland cement production. A further reduction in CO_2 footprint may be achieved by partly replacement of the CSA cement with supplementary cementitious materials (SCMs) such as slags, fly ashes and calcined clays. Calcined clays represent a promising new type of SCMs, since they are available world-wide in large amounts, including local regions witnessing high population and infrastructure growth. In this context, it should also be considered that the amounts of conventional SCMs such as fly ashes are decreasing in several parts of the world since coal-fired power plants are being sourced out for environmental perspectives.
The combination of calcined clay and limestone in Portland cement systems has been studied in detail [2] and a synergetic effect of these two SCMs on the compressive strength has been observed. This effect reflects an increased amount of dissolved aluminum from the calcined clays in the hydrating system which promotes the reaction of limestone, forming calcium monocarboaluminate hydrate ($Ca_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 5H_2O$) as a major hydration product. CSA cements exhibit a significantly higher aluminate content, compared to Portland cement, however, its lower calcium content may limit pozzolanic reactions and thereby any beneficial effects of applying SCMs in CSA cements. Thus, a part of the present work is an investigation of ternary CSA cement – calcined clay – limestone blends with the aim of exploring the hydraulic reactivity of these SCMs in CSA cement blends and any synergetic effect between calcined clay and limestone.

^{27}Al MAS NMR represents a powerful tool in studies of cementitious materials, since the technique distinguishes Al in different coordination states and generally allows an equal detection of crystalline phases as well as amorphous components in complex blends. This has been utilized in a wide range of studies on the hydrational reactivity of Portland cement, Portland cement blended systems as well as calcium sulfoaluminate cements (see refs. [3,4] and references cited therein). However, a characterization of the individual phases beyond the Al coordination state requires preknowledge of the ^{27}Al isotropic chemical shift (δ_{iso}) and quadrupole coupling parameters (C_Q, η_Q) for the individual aluminate phases, since the peak position of the ^{27}Al centerband is affected by the second-order quadrupole interaction, which results in a shift to lower frequency that depends on the size of the quadrupole interaction and the applied magnetic field. Thus, it is important to determine these structurally dependent ^{27}Al NMR parameters for the individual phases in order to obtain an unambiguous phase identification for complex mixtures. These parameters have earlier been determined for synthetic

samples of the principal components in anhydrous and hydrated Portland cements [5] and most recently for the eight different Al sites in ye'elimite [4]. The products from hydration of calcium sulfoaluminate cement include both crystalline (*e.g*. ettringite) and amorphous (*e.g*. aluminum hydroxide) phases and thus, ^{27}Al NMR is a valuable tool for studying hydration processes and kinetics of these cements. This is illustrated in the present work which focusses on the detection and quantification of the aluminate phases in anhydrous and hydrated CSA cements by ^{27}Al NMR, utilizing different single-pulse and multiple-quantum (MQ) magic-angle spinning (MAS) NMR experiments at a range of different magnetic fields.

2. Experimental program

2.1. Raw materials and sample preparation

Ye'elimite was synthesized from stoichiometric amounts of $CaCO_3$ (Alfa Aesar, >99%), Al_2O_3 (Merck, >98%) and $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (VWR International ltd., >99%). A pellet of the raw mix was calcined prior to sintering by heating the sample at 180 °C for 30 minutes and subsequently at 850 °C for 2 hours, using a heating rate of 5 °C/min. The pellet of the calcined material was transferred to a platinum crucible and sintered at 1300 °C for 4 hours (heating rate of 30 °C/min) in a furnace in air and then slowly cooled down. The material was ground by hand and pelletized for a second heat treatment under the same conditions to improve the homogeneity of the sample. A synchrotron X-ray powder diffraction (XRPD) pattern, obtained at SPring8 in Japan at 300 K, confirmed the presence of ye'elimite in its orthorhombic form.

Table 1 Composition (wt.%) of the six blends investigated in this work.

	CSA	MK0	MK0.25	MK0.5	MK0.75	MK1
CSA cement	93.3	74.7	74.7	74.7	74.7	74.7
Gypsum	6.7	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
Metakaolin	-	-	5	10	15	20
Limestone	-	20	15	10	5	-

A commercial CSA cement, with the main phases ye'elimite (62.7 wt.%), belite (β-Ca_2SiO_4, 10.7 wt.%), fluorellestadite ($Ca_5(SiO_4)_{1.5}(SO_4)_{1.5}F$, 8.2 wt.%) and bredigite ($Ca_7Mg(SiO_4)_4$, 5.7 wt.%), was used along with commercial limestone (LS) and chemical-grade gypsum. Metakaolin (MK) was prepared by calcination of kaolinite (Imerys Performance Minerals, UK) at 560 °C for 20 hours. Five CSA – MK – LS blends were prepared with a total substitution degree of 20 wt.% and different MK/(MK+LS) ratios (Table 1). In addition, a pure CSA blend was prepared as reference. All blends used a molar sulfate/ye'elimite ratio of 0.5 and a water/binder ratio of 0.7. Pastes were prepared and hydrated at 20 °C for 1, 2, 7, 14, 28, 91, and 182 days. Hydration was stopped by immersion in isopropanol for 20 minutes and subsequent rinsing with diethyl ether. The samples were filtered, dried in an oven at 40 °C for 5-10 minutes, and stored in a desiccator under vacuum until measurement.

2.2. Solid-state NMR

^{27}Al MAS and MQMAS NMR spectra were obtained at six different magnetic fields (4.7, 7.1, 9.4, 14.1, 16.5 and 22.3 T). The measurements at lower field were acquired on Varian INOVA-200, -300, and -400 spectrometers and a Varian Direct Drive VNMR-600

spectrometer, using home-built CP/MAS NMR probes for 4 and 5 mm o.d. partially stabilized zirconia (PSZ) rotors, and spinning speeds of ν_R = 10.0 – 13 kHz. Rf field strengths of $\gamma B_1/2\pi$ = 57, 48, 54, and 61 kHz were employed for the spectra recorded at 4.7, 7.1, 9.4, and 14.1 T, respectively, along with pulse widths of 0.5 μs and relaxation delays of 1 s for the single-pulse spectra. The spectra at 16.5 and 22.3 T were acquired on a Bruker AVANCE III 700 spectrometer using a triple-resonance (H-X-Y) 4 mm MAS probe (ν_R = 15.0 kHz) and on a narrow-bore Bruker 950/54 us² magnet (950 MHz) combined with a Bruker AVANCE III HD console and a triple resonance (H-X-Y) 2.5 mm MAS probe (ν_R = 30.0 kHz). The ^{27}Al chemical shifts were referenced to a 1.0 M aqueous solution of $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Simulations/iterative fitting of the experimental NMR spectra were performed using the *STARS* software [6].

The ^{29}Si MAS NMR spectra were recorded on a Varian INOVA-400 (9.4 T) spectrometer using a homebuilt CP/MAS NMR probe for 7 mm o.d. zirconia (PSZ) rotors. A spinning speed of ν_R = 6.0 kHz, single-pulse excitation with a pulse width of 2.75 μs (π/4 pulse) for an rf field strength of ν_{rf} = 44 kHz and a relaxation delay of 15 s was used. The ^{29}Si chemical shifts were referenced to tetramethylsilane (TMS), using a sample of Ca_2SiO_4 (δ_{iso} = -71.33 ppm) as a secondary reference.

Fig. 1: Left side: ^{27}Al MAS NMR spectra of the synthesized ye'elimite sample recorded at magnetic fields and spinning speeds (ν_R) of 4.7 T (12.0 kHz), 7.1 T (10.0 kHz), 9.4 T (12.0 kHz), 14.1 T (13.0 kHz), 16.5 T (15.0 kHz) and 22.3 T (30.0 kHz). Right side: (a) ^{27}Al MAS NMR spectrum at 7.1 T (ν_R = 10.0 kHz). (b) Simulation of the central transition in spectrum (a) using eight overlapping quadrupolar linshapes with the multiplicities and optimized δ_{iso}, C_Q and η_Q parameters given in Table 2. Simulations of the individual lineshapes are shown below and indexed according to Table 2. Note that the Al(*b*) site is composed of two resonances with identical ^{27}Al NMR parameters and multiplicities of 2 and 4 (Table 2). (From ref. [4]).

3. Results and discussion

3.1 ^{27}Al NMR of ye'elimite

Ye'elimite ($Ca_4Al_6O_{12}SO_4$) belongs to the sodalite family of compounds of the type $M_4[T_6O_{12}]X$, and it exhibits a rather complex crystal structure, which has been hard to determine experimentally, most likely because of the absence of single crystals of ye'elimite. Thus, the room-temperature form of ye'elimite has been proposed to be cubic, tetragonal and orthorhombic with unit cells including a single Al site, six Al sites, and eight Al sites, respectively, all in tetrahedral coordination. ^{27}Al MAS NMR spectra of the synthesized sample of ye'elimite, obtained at six different magnetic fields ranging from 4.7 to 22.3 T, are shown in Fig. 1 and illustrate at first sight the inverse proportionality of the second-order quadrupolar broadening of the central transition with the magnetic field strength. The high-field spectra (14.1 – 22.3 T) clearly reveal that Al is present in tetrahedral coordination, since the resonances are observed in the spectral region from 80 – 50 ppm, which is characteristic for AlO_4 sites. Moreover, the complex lineshapes at lower magnetic field show that ye'elimite contains multiple Al sites in agreement with either the tetragonal or orthorhombic structures.

The ^{27}Al multiple-quantum (MQ) MAS NMR spectra at the magnetic fields of 4.7 – 22.3 T have been analysed in detail, utilizing the increased chemical shift dispersion and the reduced second-order quadrupolar broadening with increasing magnetic field to obtain an estimate of the isotropic chemical shifts (δ_{iso}) and quadrupolar product parameters ($P_Q = C_Q(1 + (\eta_Q)^2/3)^{½}$) for the individual Al sites. This information is derived from the isotropic (F1) dimension of the MQMAS spectra, whereas slices from the anisotropic (F2) dimension display the second-order quadrupolar lineshapes, allowing estimation of the quadrupole coupling parameters (C_Q and η_Q) for the individual sites. This is illustrated in Fig. 2 by the ^{27}Al MQMAS NMR spectrum at 9.4 T for ye'elimite. Five peaks are observed in the isotropic dimension and simulations of the lineshapes in the anisotropic dimension provide valuable estimates of the δ_{iso}, C_Q and η_Q parameters.

Fig. 2: Contour plot of the ^{27}Al MQMAS NMR spectrum of ye'elimite obtained at 9.4 T (ν_R = 13.0 kHz), shown with sum projections onto the F1 and F2 dimensions. The right-hand side illustrates F2 summations over the five resonances (a – e) resolved in the F1 dimension along with simulations of their quadrupole lineshapes (f – j), corresponding to the ^{27}Al NMR parameters given in Table 2. (From ref. [4]).

The number of resonances and intensities observed in the ^{27}Al MQMAS NMR spectra at the multiple magnetic fields are only compatible with the orthorhombic *Pcc2* structure proposed for ye'elimite [7,8], which includes eight AlO_4 sites where four sites have a multiplicity of 2 and four sites a multiplicity of 4 in the unit cell. Thus, the lineshapes in the ^{27}Al MAS NMR spectra at the different magnetic fields have been simulated with this constraint by refinement of the data derived from the ^{27}Al MQMAS NMR spectra. This results in the ^{27}Al δ_{iso}, C_Q and η_Q parameters for the eight Al sites in ye'elimite listed in Table 2 [4]. As an example, Fig. 1 (right) shows the simulated spectrum at 7.1 T along with the individual lineshapes for sites Al(a_1) – Al(e).

Table 2

^{27}Al quadrupole coupling parameters (C_Q and η_Q), isotropic chemical shifts (δ_{iso}) and multiplicities for the eight Al sites in ye'elimite determined from ^{27}Al MAS NMR spectra at 4.7 - 22.3 T.

	C_Q (MHz)	η_Q	δ_{iso} (ppm)	Multiplicity	Assignment[a]
Al(a_1)	2.50 ± 0.03	0.07 ± 0.10	73.6 ± 0.4	2	Al(3)
Al(a_2)	2.85 ± 0.05	0.10 ± 0.05	73.6 ± 0.4	2	Al(2)
Al(b_1)	4.22 ± 0.10	0.45 ± 0.15	73.8 ± 0.5	2	Al(4)
Al(b_2)	4.22 ± 0.04	0.45 ± 0.10	73.8 ± 0.5	4	Al(8)
Al(c)	4.95 ± 0.05	0.18 ± 0.02	76.1 ± 0.5	4	Al(6)
Al(d_1)	5.57 ± 0.05	0.76 ± 0.05	76.1 ± 0.5	4	Al(5)
Al(d_2)	5.90 ± 0.10	0.43 ± 0.10	76.1 ± 0.5	4	Al(7)
Al(e)	7.60 ± 0.10	0.07 ± 0.10	75.5 ± 1.0	2	Al(1)

[a] Proposed assignment to the distinct Al sites in the orthorhombic *Pcc2* structure using the same indexing of the Al sites as in refs. [7,8].

The quadrupole coupling parameters reflect the electric field gradients at the Al nuclear sites, which can be calculated from the crystal structures by density functional theory (DFT) calculations. In the present work, the orthorhombic structure, proposed originally by Calos *et al*. [7] and refined recently by Cuesta *et al*. [8], has been used as the starting points for DFT refinements, using the *WIEN2k* package [9], where the fractional atomic coordinates are refined by minimization of the lattice energy. Although the two structures are rather different, the DFT optimizations result virtually in the same set of optimized fractional atomic coordinates. Comparison of the calculated Al electric field gradients before and after DFT optimization with the experimental ^{27}Al quadrupole coupling parameters (Table 2) clearly reveal that the structure by Cuesta *et al*. [8] gives an improved reflection of these parameters as compared to the original structure by Calos *et al*. [7]. However, a slightly better agreement is observed for the DFT optimized structure, which gives the assignment of the resonances listed in Table 2. Moreover, on this basis we propose that the atomic fractional coordinates from the DFT optimization represent a new refinement of the ye'elimite structure. This finding is also supported by the ^{33}S MAS NMR spectrum of ye'elimite, combined with calculated ^{33}S electric field gradients (the refined crystal structure data are given in ref. [4]).
Ye'elimite in anhydrous and hydrated CSA cements are normally quantified by XRD in combination with Rietveld refinements. However, this procedure often employs a combination of the diffraction patterns for the different polymorphs to achieve an acceptable fit of the experimental diffractogram. For the sample described above, the XRD pattern from ye'elimite could be satisfactorily simulated using the XRD pattern for the *Pcc2* orthorhombic structure only. However, in another synthesis, using a different

synthesis approach, XRD combined with Rietveld analysis suggests that the sample contain 20 wt.% cubic and 75 wt.% orthorhombic ye'elimite and minor impurites of anhydrite and calcium aluminate ($CaAl_2O_4$). The ^{27}Al MAS NMR spectrum of this sample is compared with the pure orthorhombic sample in Fig. 3. The cubic form of ye'elimite should result in a single AlO_4 resonance with vanishing quadrupole broadening due to the crystal symmetry. However, the lineshape in the spectrum does not reveal any new features distinct from the orthorhombic form, except for an increased linebroadening, which partly smears out the distinct features observed for the orhtorhombic form. The presence of the cubic form is not well understood, however, this ambiguity may potentially reflect that XRD probes long-range order and NMR nearly short-range order only. Thus, it could be speculated that the cubic part of the ye'elimite sample is associated with some disorder or incorporation of guest-ions which do not affect the long-range order but leads to non-symmetric Al environments as seen by ^{27}Al NMR.

Fig. 3: ^{27}Al MAS NMR spectra of two synthetic samples of ye'elimite obtained at 9.4 T (ν_R = 20.0 kHz). (a) Sample including 20 wt.% cubic and 75 wt.% orthorhombic ye'elimite and (b) the sample studied in Figs. 1 and 2, corresponding to orthorhombic ye'elimite.

The significant quadrupole couplings for the Al sites in ye'elimite imply that the centerband resonances becomes rather broad at ordinary magnetic fields, which may complicate quantitative analysis of the ^{27}Al MAS NMR spectra if other phases with four-fold coordinated Al is present. Thus, for quantitative studies the best resolution is achieved at the highest magnetic field, as illustrated in Fig. 4 for a hydrated blend composed of a mixture of synthesized phases of ye'elimite (50 wt.%), gypsum (7.5 wt.%) and belite (42.5 wt.%), thereby resembling the composition of a belite – calcium sulfoaluminate cement. The spectral region for tetrahedrally coordinated Al (~80 – 50 ppm) is dominated by overlapping resonances from the eight different Al sites in ye'elimite, however, a minor resonance at 61.5 ppm is also observed after 6 hours of hydration in the 22.3 T spectrum, which originates from the tetrahedral Al site in strätlingite [10]. In the 14.1 T spectra, the spectral region for octahedrally coordinated Al (~16 – 0 ppm) includes two strongly overlapping resonances at 13.2 ppm and 10.5 ppm, which can be assigned to the AFt (ettringite) and AFm (monosulfate, mono-carbonate, and strätlingite) phases, respectively. A significant gain in resolution is also observed for the octahedral region in the spectra acquired at 22.3 T, where the resonances from the AFt and AFm phases are clearly separated and where the two peaks from the crystallographically distinct Al sites in ettringite are clearly identified, as reported recently for a synthetic sample of ettringite [11]. Moreover, the 22.3 T spectrum of the blend hydrated for 6 hours gives also indications of more than one

peak in the 12 – 8 ppm region, suggesting that different AFm phases may also be distinguished at ultrahigh magnetic field. The significant gain in resolution observed in the 22.3 T spectra in Fig. 4 facilitates a quantification of the individual phases based on their ^{27}Al centerband intensities. For example, spectral integration reveal degrees of hydration for ye'elimite of 47.8% and 57.8% after 6 hours and 7 days of hydration, respectively, whereas the relative intensity for the Al sites in ettringite is determined to be 14.7% and 9.8% for the two samples from the integrals combined with deconvolutions of the spectral region for octahedrally coordinated Al. Combining these values with weight losses for water from thermal analysis give estimated quantities of 7.7 wt.% and 4.8 wt.% ettringite in the blends hydrated for 6 hours and 7 days, respectively. These findings are in full accord with powder XRD patterns of the two samples [11], which reveal that the amount of ye'elimite and ettringite decrease from 6 hours to 7 days days while the quantity of strätlingite increases.

6 hours

7 days

14 12 10 8 6
(ppm)

14 12 10 8 6
(ppm)

80 70 60 50 40 30 20 10 ppm 0

80 70 60 50 40 30 20 10 ppm 0

Fig. 4: ^{27}Al MAS NMR spectra of a blend of ye'elimite, gypsum and belite hydrated for 6 hours (left) and 7 days (right) obtained at magnetic fields of 14.1 T (upper spectra) and 22.3 T (lower spectra) using spinning speeds of ν_R = 13.0 kHz and ν_R = 30.0 kHz, respectively, ^1H decoupling during acquisition and a 2-s relaxation delay. The insets of the 22.3 T spectra illustrate the spectral region for octahedrally coordinated Al and the clear observation of the two Al resonances from ettringite. (From ref. [11]).

3.2 CSA cement – metakaolin – limestone blends

The potential reaction of metakaolin (MK) and limestone (LS) in blends with a commercial CSA cement that mainly constitutes of ye'elimite, belite, fluorellestadite and bredigite (*c.f.* Experimental section) has been investigated using a range of different techniques, including quantitative XRD as well as ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR [12]. All blends employ a cement substitution level of 20 wt.% and include different MK/(MK + LS) ratios of 0, 0.25, 0.5, 0,75 and 1.0 (*c.f.* Table 1). The long-term hydration kinetics of the principal phases are studied for samples hydrated for 1, 2, 7, 14, 28, 91, and 182 days.

^{29}Si MAS NMR spectra of the pure CSA cement and the blends with MK/(MK + LS) = 0, 0.5, and 1.0 after hydration for one and 182 days are shown in Fig. 5 and serve mainly to detect and quantify metakaolin in these blends. Fluorellestadite, belite and bredigite exhibit resonances at -70.9, -71.3, and -72.5 ppm, respectively, and overlap for the CSA cement in the spectral region for Q^0 sites. Metakaolin is observed by the broad

resonance centered at about -100 ppm, ranging from -80 to -120 ppm, and reflecting the amorphous nature of this phase which includes a number of different $Q^n(m\text{Al})$ sites. The principal silicate-containing hydration products are strätlingite ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$) with its main resonance at -86.4 ppm (Q^3(2Al) sites) and the C-S-H phase which gives peaks in the -79 to -85 ppm range. However, additional, minor resonances at -90.8 ppm (Q^3(1Al)), -83.8 ppm (Q^3(3Al)), -82.1 ppm (Q^2(1Al)) and -79.7 ppm (Q^2(2Al)) from strätlingite may also be observed, reflecting disorder in its tetrahedral layers [13]. This complicates the distinction between strätlingite and the C-S-H phase, although strätlingite is clearly identified in all blends after 182 days of hydration by the predominant resonance at -86 ppm.

CSA 1d
CSA 182d
MK0 1d
MK0 182d
MK0.5 1d
MK0.5 182d
MK1 1d
MK1 182d
-70 -80 -90 -100 -110 -120
-70 -80 -90 -100 -110 -120

Fig. 5: ^{29}Si MAS NMR spectra (9.4 T, ν_R = 6.0 kHz) of the CSA cement and the MK0, MK0.5, and MK1 CSA cement – MK – LS blends after one and 182 days of hydration.

The ^{29}Si MAS NMR spectra of the CSA – ML – LS blends, obtained for the studied hydration times, have been deconvolved in terms of the resonances listed above. The reaction of MK is low at early hydration (Fig. 6) but increases after approx. one week of hydration and continues to react to the end of the studied period. Moreover, the reaction degree for MK increases with decreasing MK content (lower MK/(MK + LS) ratio), corresponding to amounts of reacted MK between 3.0 g (MK0.25) and 6.2 g (MK1) per 100 g solid after 182 days of hydration. To our knowledge, this gives the first experimental evidence for the pozzolanic reaction of an aluminosilicate-rich SCM in CSA cements. This reactivity occurs despite of the absence of portlandite and at the lower pH of the pore solution compared to those found in hydrating ordinary Portland cements. Degrees of MK reaction approaching 100% after prolonged hydration have earlier been reported for white Portland – MK blends with similar or higher substitution degrees. These higher degrees of reaction reflect the alkaline environment caused by portlandite and the generally higher pH of the pore solution.

Fig. 6: Degrees of reaction for MK and LS in the CSA cement – MK – LS blends as a function of hydration time (log scale) determined by ^{29}Si MAS NMR and XRD, respectively.

The degree of reaction for limestone has been determined by powder X-ray diffraction combined with Rietveld analysis (QXRD) and are shown in Fig. 6. These data indicate an early consumption of LS within the first few days and that further reaction only takes place to a small extent. For the blend without limestone (MK0), the degree of reaction is 14% after 182 days, corresponding to the reaction of 3.0 g LS per 100 g solid. The degree of limestone reaction is slightly higher at lower LS levels, *i.e.*, 19% for the MK0.25 and MK0.5 blends, however, a clear synergetic effect of MK on the limestone consumption is not observed. Probably this reflects the high aluminate content in the CSA cement and thereby that additional aluminum from MK will not further promote the reaction of LS by formation of monocarbonate, as observed for Portland cement – MK – LS systems [14,15].

The aluminate-containing hydration products from CSA cement hydration are mainly AFt and AFm phases which to a good extent can be distinguished and quantified by XRD. To illustrate that similar and supplementary information can be achieved by ^{27}Al NMR, single-pulse ^{27}Al MAS NMR spectra following the hydration of the pure CSA cement is shown in Fig. 7. Aluminum is almost solely present in ye'elimite before hydration, resulting in resonances in the tetrahedral region only (*i.e.*, 80 – 50 ppm). However, after hydration for one day, 84% of the total intensity is present as octahedrally coordinated Al (20 – 0 ppm), reflecting that a major part of ye'elimite has reacted at this early hydration. Ettringite (~13.2 ppm) is observed as a major initial hydration product along with AFm phases and alumina gel ($Al(OH)_3$) which give the broader resonance at 10.5 ppm. The local structural differences of the octahedral AlO_6 units in the different AFm phases are so small that these phases cannot be distinguished in the ^{27}Al NMR spectra. Moreover, the amorphous/less-crystalline nature of the alumina gel broadens the resonances from this phase which may also be subjected to larger quadrupole couplings as compared to those observed for ettringite and pure AFm phases, *i.e.*, crystalline gibbsite ($Al(OH)_3$) exhibits ^{27}Al quadrupole couplings of 2.0 – 4.45 MHz whereas C_Q = 1.7 – 1.8 MHz is reported for the AFm phases, monosulphate and C_4AH_{13} [5].

Fig. 7: ^{27}Al MAS NMR spectra (14.1 T, ν_R = 13.0 kHz) following the hydration for the pure CSA cement. In addition to the experimental spectra, the resonances used in the deconvolutions are also shown.

After 14 days of hydration, strätlingite is formed, as seen by its characteristic Al(4) resonance at 61.5 ppm [10]. The amount of strätlingite increases significantly with prolonged hydration and also result in a second Al(4) peak at 68.5 ppm, originating from the disorder in the strätlingite structure [13]. Strätlingite is quantified from the present spectra by deconvolution of the Al(4) region in the spectra, employing the above-mentioned two peaks for strätlingite and for simplification, four peaks to account for the ye'elimite phase (*c.f.* the spectrum after hydration for one day in Fig. 7). Moreover, a measure for the quantity of ettringite can easily be obtained along with the amount of hydrates with aluminum in six-fold coordination. The quantities are compared for the different blends in Fig. 8. The amount of ettringite is nearly constant in the different blends, indicating that limestone in these systems does not have a stabilizing effect of this phase, as observed for Portland – limestone cements. Strätlingite forms after about 14 days of hydration in all blends and its amount increases thereafter with longer hydration time. The higher amount of stratlingite in the MK1 blend, as compared to the pure CSA and MK0 blends may reflect that MK reacts faster than belite. Finally, the comparison of the amounts of total hydrates and hydrates including six-fold coordinated Al show a decrease in the amount of Al(6) hydrates, which reflect the formation of the tetrahedral Al sites in strätlingite. Thus, the comparison reveals that strätlingite is formed at the expense of the AFm and alumina gel phases.

Fig. 8: Results from quantitative analysis of the ^{27}Al MAS NMR spectra of the CSA, MK0, MK0.5 and MK1 blends, hydrated for up to 182 days. Left side: The phase contents of ettringite and strätlingite. Right side: The fraction of hydrates, *i.e.*, total intensity minus the intensity for ye'elimite, and the fraction of hydrates containing Al in octahedral coordination.

4. Conclusions

^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopies represent valuable tools in studying the hydration of calcium sulfoaluminate (CSA) cements, which can provide phase detection and quantitative information that supplement other techniques such as X-ray diffraction. The present work has reported a detailed ^{27}Al NMR study of the principal component, ye'elimite, including a structure refinement and a determination of the ^{27}Al NMR interaction parameters that form the basis for analyses of ye'elimite in complex mixtures such as CSA cement blends. It is shown that the optimum quantification of ye'elimite and strätlingite in hydrated CSA cements is achieved at very high magnetic field, where the resonances from four-fold Al is separated for these phases.
Investigations of CSA cement blends with metakaolin and limestone have revealed that metakaolin is hydraulic active in this hydrating environment, despite the lack of portlandite and at a rather low pH in the pore solution. Moreover, a small degree of reaction has also been observed for limestone in these blends, however, a clear synergetic effect between the two SCM's is not apparent, as observed for corresponding Portland cement blends, most likely reflecting the higher amount of aluminum and the lower quantity of calcium in the CSA cement. Finally, it is observed that a significant amount of strätlingite forms in these blends after prolonged hydration and that this phase is formed at the expense of AFm phases and/or alumina gel formed as earlier hydration products.

References

[1] Gartner, E. *Industrially Interesting Approaches to "Low-CO₂" Cements*. Cem. Concr. Res. (2004), 34, 1489-1498.

[2] Scrivener, K.; Martirena, F.; Bishnoi, S.; Maity, S. *Calcined Clay Limestone Cements (LC³)*. Cem. Concr. Res. 2018, (in press).

[3] Skibsted, J.; Hall, C. *Characterization of Cement Minerals, Cements and Their Reaction Products at the Atomic and Nano Scale*. Cem. Concr. Res. (2008), 38, 205-225.

[4] Pedersen, M.T.; Jensen, F.; Skibsted, J. *Structural Investigation of Ye'elimite, $Ca_4Al_6O_{12}SO_4$, by ^{27}Al MAS and MQMAS NMR at Different Magnetic Fields*, J. Phys. Chem. C (2018), 122, 12077 – 12089.

[5] Skibsted, J.; Henderson, E.; Jakobsen, H.J. *Characterization of Calcium Aluminate Phases in Cements by ^{27}Al MAS NMR Spectroscopy*. Inorg. Chem. (1993), 32, 1013-1027.

[6] Skibsted, J.; Nielsen, N.C.; Bildsøe, H.; Jakobsen, H.J. *Satellite Transitions in MAS NMR Spectra of Quadrupolar Nuclei*. J. Magn. Reson. (1991), *95*, 88-117.

[7] Calos, N.J.; Kennard, C.H.L.; Whittaker, A.K.; Davis, R.L. *Structure of Calcium Aluminate Sulfate $Ca_4Al_6O_{16}S$*. J. Solid State Chem. (1995), *119*, 1-7.

[8] Cuesta, A.; De la Torre, A.G.; Losilla, E.R.; Peterson, V.K.; Rejmak, P.; Ayuela, A.; Frontera, C.; Aranda, M.A.G. *Structure, Atomistic Simulations, and Phase Transition of Stoichiometric Yeelimite*. Chem. Mater. (2013), *25*, 1680-1687.

[9] Blaha, P.; Schwarz, K.; Madsen, G. K. H.; Kvasnicka, D.; Luitz, J. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*; Vienna University of Technology: Vienna, Austria, 2001.

[10] Dai, Z.; Tran, T.T.; Skibsted, J. *Aluminum Incorporation in the C-S-H Phase of White Portland Cement – Metakaolin Blends Studied by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Spectroscopy*, J. Am. Ceram. Soc. (2014), 97, 2662-2671.

[11] Skibsted, J.; Pedersen, M.T.; Holzinger, J. *Resolution of the Two Aluminum Sites in Ettringite by ^{27}Al MAS and MQMAS NMR at very High Magnetic Field (22.3 T)*. J. Phys. Chem. C, (2017), 121, 4011-4017.

[12] Pedersen, M. T.; Lothenbach, B.; Winnefeld, F.; Skibsted, J. *Calcium Sulfoaluminate Cement Incorporating Calcined Clay and Limestone*. (2018), manuscript in preparation.

[13] Tran T.T.; Skibsted J. *The Disordered Structure of Strätlingite ($2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO_2{\cdot}8H_2O$) studied by ^{27}Al, ^{29}Si MAS and $^{29}Si\{^{27}Al\}$ REAPDOR NMR*. (2018), manuscript in preparation.

[14] Steenberg, M.; Herfort, D.; Poulsen, S.L.; Skibsted, J.; Damtoft, J.S. *Composite cement based on Portland cement clinker, limestone and calcined clay*, Proceedings of the XIII International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, July 3 – 8, 2011, p. 97 (7 pages).

[15] Antoni, M.; Rossen, J.; Martirena, F.; Scrivener, K. *Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone*, Cem. Concr. Res. (2012), 42, 1579-1589.

Acknowledgements

We thank Innovation Fund Denmark for financial support to the LowE-CEM project (No. 11-116724). Access to the 950 MHz spectrometer at the Danish Center for Ultrahigh-Field NMR Spectroscopy (Ministry of Higher Education and Science Grant AU-20110-612-181) is acknowledged. We also thank Barbara Lothenbach and Frank Winnefeld, Empa, Switzerland for useful discussions and their contributions to the studies of the blended CSA cements.

Authors:

PhD Malene Thostrup Pedersen Malene.Pedersen@empa.ch
Lab. for Concrete & Construction Chemistry,
Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology (Empa),
8600 Dübendorf, Switzerland

Assoc. Prof. PhD Jørgen Skibsted jskib@chem.au.dk
Department of Chemistry and iNANO
Aarhus University
DK-8000 C, Aarhus Denmark

Herbert Poellmann, University of Halle/Saale – Germany

The determination of pozzolanity of different supplementary cementitious materials using various methods

1. Introduction

Due to the reduction of CO_2 in the production of cements it is a possibility, even a necessity and must be common practice to use alternative raw materials to formulate good working composite cements. Most of these inorganic supplementary cementitious materials(SCM) participate partially in the hydration reactions and influence the hydration chemistry. Due to these additions and the amount of additions there is important impact on the whole reacting system, like influence on workability, water demand, freeze-thaw resistance, resistance against chemical attack, heat of hydration and very often also on the setting and earlier strength development. Industrial residues and natural materials are nowadays in the focus to be used. Many different materials are already used in practical applications. Increasingly it can be shown, that not only industrial residues can be reused, but also the CO_2-demand of such a cementitious system is reduced. Some supplementary materials do come as residues from industry, others are natural. [2,3,7,9,12,13,22,23,28,29,30,30,31,37,38,41,42]. Depending on the nature of these materials a primary treatment is sometimes necessary to enhance the propertiers. In this study a focus is layed on the investigation and characterization of the reactivity of these partly amorphous materials during hydration. Also methods will be presented to quantify the total mineralogy, including the amount of amorphous parts in these SCR-materials [8,10,18,19,24]. Despite it must be mentioned, that, in many of these SCM, only part of the amorphous phases are reactive whereas other parts are inert and do not participate in the hydration reactions. Therefore a simple determination of a total amount of amorphous content does respectively not give all information on the reactivity of the supplementary cementitious materials. Some overview on the cementitious reactivity is based on their calcium/silicon ratio and will be derived in 3 classes.

The hydraulic, latent hydraulic and pozzolanic materials are defined as (table 1):

designation	**CaO/SiO_2 (C/S-molar ratio)**
hydraulic	> 1,5
latent hydraulic	0,5 ... 1,5
pozzolanic	< 0,5

Tab.1: Definition of inert, latent hydraulic and pozzolanic materials

Derived from these simple molar ratios it is possible to use the C/S-ratio as an indication for a probable type of reaction. The course of these reactions may be influenced by additions and also by the fineness of the materials. Water demand and water/solid ratio can play a very important role. Despite the chemical composition is

only part of the overall properties. Also geopolymers and pretreated materials are of special interest [15,16,17,27,32,35,44,45]

For practical applications a rapid and reliable method on the contents of materials will be shown, after definite properties were established. No single method seems to be sufficient to get total information.

The correlation to cement is given by production of calcium hydroxide or consumption of calcium hydroxide. Some examples of materials are specified in figure 1.

Pozzolanic hydration reaction behaviour	Hydraulic hydration reaction behaviour and Latent hydraulic behaviour

calcium consuming phases

Phases unreactive

Natural pozzolan

Amorphous silica

Rice husk ask

SiO_2-rich slags

Ceramic residue

Fly-ash – class F

Brown coal fly ash

(SiO_2-rich)

Metakaolinite

Fly-ash – class C

Blast furnace slag

Granulated slag sand

Brown coal fly ash – Ca-rich

Cement

Fig.1: Different SCM and their reaction behaviour

Despite the overall reactivity is not only based on the calcium hydroxide or chemical and mineralogical composition, but also on the specific surface of these materials. The definitions of cementitious materials to be used as cement replacement materials, secondary cementitious materials or as filler is defined by the reactivity of the used

natural and artificial materials. For reactivity descrfiptions, also the filler effect must be taken into account.The reactive additive materials can contribute to the strength development of the system, but can also influence the workability and sustainability. Normally their hydration reactions are retarded and the earlier strength is less than that of the control system. Replacement materials are especially of high interest due to their positive CO_2 footprint. As there are many different materials available, most of them are of high interest, despite some are not available in the high quantities to solve the whole CO_2-reduction problem of cement industry. For understanding, many different methods and tests are described and some of them are even necessary for solving a definite question. In this work some methods on some natural and artificial materials are described.

The reactivity of the SRM´s is based on a lower calcium content of latent and pozzolanic materials in comparison to cement. Latent hydraulic materials are reacting in the high pH-value of the hydration of OPC, whereas pozzolanic materials do react under consumption of portlandite formed during the hydration of OPC. Some test methods are based on the measurement of the consumed portlandite content during hydration. Despite other minerals may become reactive in the presence of high aluminum containing minerals. Recent investigations proved even some reactivity of gehlenite and ternesite. An influence of solution composition may therefore not to be neglected. Consequently it is highly necessary to test different methods for an evaluation of the SCM. During the hydration, parts of mineral composition are participating in the hydration reactions, changing the composition of the newly formed hydrates. An influence on the composition of the new formed hydrates is visible, leading to lower C/S ratios of the newly formed hydrates or other chemical elements are bound. The following different methods are in the focus of this investigation and are used as base for the final fast determinations[1,4,5,11,16a,20,21,33,39,43]:

1. Reactivity on the basis of consumption of $Ca(OH)_2$
2. Reactivity test using calorimetry
3. Selectivity dissolution tests using different solutions
4. Determination of strength development
5. Determination of chemical shrinkage
6. Determination of amorphous contents
7. R^3-reactivity tests at 39°C
8. Determination of hydration progress
9. Correlation methods between chemical, mineralogical and reactivity determinations

Different chemical and physical methods are taken into account and their results will be in part discussed. When some SC-materials are already known, their parts in the composite cements, including amorphous contents, can be measured fastly and their reaction behaviour correlated. For determining amounts on known mixtures the Clustering, Ponkcs and PLSR (Partial Least Squares Refinement) – XRD diffraction file treatment procedures are shown for rapid determination of amorphous contents or the overall mineralogical/chemical composition. Additionally also their reactivity must be measured by adjacent methods. A comparison to Rietveld quantifications is given. In

this study different fly ashes, slags, clays, metaclays, biological ashes and natural pozzolanes are included and some proposed reaction schemata provided.

2. Experimental

2.1. Raw materials and methods

The investigated materials cover a whole range of different pozzolanas, slags, ashes and clay derived residues. Many of these residues can be described in detail chemically and mineralogically, but their reactivity description in different systems is often not easily to be determined and cannot be correlated only to one method. Therefore some possible methods will be summarized here. As relevant materials some natural pozzolanes, metakaolin, boiler sand and different brown coal ashes are used, among others, as demonstration examples. Based on their chemical, mineralogical and physical properties their reactivity was measured by heat flow calorimetry, not neglecting a possible filler effect. The determination of amorphous contents – reactive or non-reactive- in the different materials was performed using different methods based on XRD. Besides internal standard method and hkl-method, also statistical Cluster and PLSR (Partial least squares refinement procedures) were used [14, 36] (figure 2).

The correlation of mineral content with the reactivity, determined by calorimetry, finally gave a reliable result. Some definitions on reactivity are also based on their specific surface, which strongly correlates with their reactivity. A short overview of some used materials is given in figure 2. For SCM the main properties to be determined can be summarized as follows (table2):

• Type and amount of reactive phases	• Specific surface of reactive phases
• Amorphous content	• Content of SiO_2 of reactive phases
• Amount of cristalline phases	• Chemical composition
• Amount of cristalline phases	• Duration of reaction
• Temperature of reaction	• Water/Solid ratio of mixtures
• Lime/Pozzolane ration of reactive mixture	• Reaction behaviour

Tab.2: Properties of SC-materials

Material / 0rigin	SEM – image	Chemical composition/ Variation/Method
Pumice stone from Guatemala		

Metakaolinite from Brazil		Chemical analysis : • SiO_2 43.7 % • Al_2O_3 37.2 % • Fe_2O_3 1.0 • TiO_2 1.32 • Na_2O 0.05 • K_2O 0.06 • MgO 0.02 • CaO < 0.04
Brown coal fly ash from Germany		
Hydration results of 3 different cements	PCA diagram comparison using XRD of hydration of Cem I 31.5R, CEM II/B-P 31.5N and CEMIII/B 31.5 N-LH/HS from same producer	

Fig.2.: Comparison of some materials, coming from different origins, by different techniques

2.2. Experimental Process

Different supplementary raw materials and cement replacement materials were used. Some applied methods which can be used after the determination of the overall usability, based on XRD, and the correlation with reactivity is pointed out here. Based on different mixtures of cements and the various supplementary cementitious materials blended basic mixtures were obtained. Their compositions including the amorphous contents were determined and used as a basis for quantification, but especially in combination with other methods for assessment of their usability as SCM. Mainly the combination with calorimetric measurements was preferentially used. By cluster analysis it is even possible to distinguish between different cements with and without supplementary materials (figure 3).

Characterization of the SCM material

Chemical, mineralogical, physical properties | Investigation on the probable usage

Optimization of the material

(chemical), mineralogical, physical | Determination of improved properties

Comparison of tests in definite mixtures, determination of optimized added contents

Reactivity using calorimetry, hydration control methods
test of physical properties | Transformation to fast and reliable composition procedures

First test on the properties of the relvant matrials as base for use and probable improvement

Optimization by
Increasing reactivty (T of sintering of metakaolinite
Increasing reactive amorphous content in slags
Separation of non reactive parts like quartz....
Intergrinding, Interblending

Test of final mixtures, optimized and fast control - PLSR - method
Physical tests

Fig. 3: Scheme providing necessary tests for optimizing usage of SCM

3. Results and discussion

The determination of contents of mainly amorphous supplementary cementitious materials will be demonstrated by additions of metakaoline and slag sand using PLSR-XRD technique. For optimization and rapid determination of mineralogical contents two examples of cement and SCM are given.

3.1. Cement and slag sand mixtures between 0 and 100 %.

In figure 4 the XRD diagrams of both materials are shown. The extraction of the contents of slag sand and the determination of their relevant compositions - in this case determination of the amorphous contents and the defined calibration graph, showing the contents of slag sand added to the cement - is given in figure 5.

Impulse
CEM 52,5R Dyckerhoff
900
400
100
0
Hüttensand Dyckerhoff
900
400
100
0
10 20 30 40 50 60
Position [°2Theta] (Kupfer (Cu))

Fig.4: XRD diagram of OPC and slag sand

Fig.5: Calibration graph of additions of slag sand to an OPC

A second example using addition of a SCM to cement demonstrates results of mixtures of cement and metakaoline additions (figures 6 and 7).

3.2. Cement and metakaolinite mixtures between 0 and 100 %.

The typical XRD diagrams of cement and metakaoline are given in figure 6. After dehydration of kaolinite the amorphous metakaolinite and some small peaks of anatase can be seen.

Fig.6: XRD diagrams of the used cement and a typical metakaoline

Fig.7: Calibration graph of additions of metakaolinite to a cement material

For some applications it is sufficient to know, if compositions are low, medium or high in an addition of a SCM. Figure 8 demonstrates 3 clusters of SCM additions showing low (0-30), medium (30-70) and high amounts of metakaolinite (70-100). The variations of the clusters can be varied and shifted if other compositions are of special interest. This methodology offers ossibilities to determine very fast relevant compositions and can be correlated with other properties like reactivity.

Fig.8: Three different clusters obtained from XRD diagrams of relevant mixtures

As it is very important to have different properties in mind it is not sufficient to control only chemical and mineralogical properties As an example the inceasing rapid reactivity based on different specific surfaces of brown coal ashes is shown in figure 9. The different brown coal ashes are specified in figure 8.

3.3 Reactivity of brown coal fly ashes

For this study 4 different brown coal fly ashes were investigated (figure 9), mainly distinguished by their chemical and mineralogical variations. To demonstrate that the specific surface can have a very drastic effect on reactivity in figure 10 the heat flow calorimetry is given.

Fig.9: Compositions of different BFA in ternary diagram

Brown coal fly ashes can be very different in their chemical and mineralogical composition. Therefore they are distinctly different in their hydration behaviour.

The reactivity of the complex mineral compositions can be shown by calorimetry. These investigations can be accompanied by additional methods. Calcorimetry gives the best overview of the tested materials for their reactivity. The influence of grinding of 2 selected fly ashes and the strong acceleration of hydration reaction by higher specific surfaces is shown in figure10.

Fig.10: Comparison of fly ashes by Calorimetry of ground and unground samples

Instudying also the hydrated phases it can be seen by SEM, that by grinding the spheres were destroyed and do therefore also participate in the hydration reactions. Typical SEM-images of unground brown coal fly ashes do show normally many of these spheres which do not participate in the early or even later reactions (figure 11 and 12).

Fig. 11: Hydration of unground fly ash – typical unreacted spheres observable	**Fig. 12:** Hydration of ground fly ash – no spheres detectable

4. Conclusions

The results coming from different methodologies for testing reactivity show, that best results are obtained from tests using the relevant measurement combinations on the mixtures, especially cement composite systems. After a first determination of properties and a possible optimization fast methods can be used. The PLSR – strategy allows even to use definite mixtrues for the determination of contents of unknown mixtures. Solely mineralogical determinations of mineral phase contents and amorphous phases give only partial results but not the information on the complete reactivity of the used material. A very important aspect

Basically still the best method is the use of the different complex materials in the cementitious system as later used and make all tests under these definite conditions. Nevertheless it could be proved that newer methods can help in the determination of the different materials in the final mixtures. The determination of the reactivity using calorimetry of the phases covers the total process.

An acceleration of hydration cementitious systems can be observed. It is also mentioned in literature that calcium consumption during hydration can increase the reaction of Alite in Portland cement systems.

A reaction scheme that describes the type of reactivity is given below in figure 13. The broadness is defined from completely unreactive to hydraulic behaviour. The reactivity is influenced and can change drastically due to specific surface and compositions.

Supplementary Cementitious Materials
Artificial - Natural
Necessary Pretreatment for Optimization

Primary Leaching
Leaching Residue

Primary Heating
Sinter Product

Primary Homogenization
Final Products

Primary Separation
Optimized Product

Optimized SCM
Specific surface

Test for preliminary reactivity

Tests for intergrinding, interblending
Test for optimal amounts

Complete systems reactivity checks with quality control by PLSR and Cluster XRD

Fig.13: Work schemata for SCM optimization and control

5. References

[1] Avet, F.; Snellings, R.; Alujas Diaz, A.; Ben Haha, M.; Scrivener, K.: Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reac-tivity of calcines kaolinitic clays. Cement and Concrete Research 85, S. 1-11, (2016)

[2] Baretto Maia, Ana Aurea; R.S. Angelica; R.De Freitas Neves; H. Pöllmann; C.Straub & K. Saalwächter: Use of Si and Al MAS NMR to study thermal activation of kaolinites from Brazilian Amazon kaolin wastes. Applied Clay Science. Clay-02821; No of Pages 8, Article in Press (2013)

[3] Buchwald, A.; Kaps, Ch.; Hohmann, M.: Alkali-activated binders and pozzolan cement binders – compete binder reaction or two sides of the same story? 11th international Congress on the Chemistry of Cement 11.-16. May, (2003)

[4] Chapelle, J.: Attaque sulfo-calcique des laitiers et des pouzzolanes. Rev. Matér. Constr., H. 512, S. 135-144, (1958)

[5] Donatello, S.; Tyrer, M.; Cheeseman, C. R.: Comparison of the test methods to assess pozzolanic activity. Cement and Concrete Composites 31, H. 2, S. 121-127, (2010)

[6] Egersdörfer, A.; M. Schmidt & H. Pöllmann: Gesteigerte Reaktivität, Einsatz eines glashaltigen Metakaolins als aktiver Füllstoff. AT International mineral processing, Aufbereitungstechnik für Mineralische Stoffe. Bau-Verlag, Vol. 53, S. 70-79 (2012

[7] Fraay, A. L. A.: Fly ash – a pozzolan in concrete. Dissertation an der Universität Delft (1990)

[8] Frattini, N.: Richerche sulla calce di idrolisi nelle paste di cimento. Ann. Di Chim. Appl. 38, S. 616-620, (1949)

[9] Funda Inceoglu, Bahar Ayten, Ismail Caglar, Gulden TombasAr-Ge Yoneticisi Uygulamali Arastirma – Microstructural analysis of supplementary cementitious material containing mortar – ICMA Lyon, (2016)

[10] Fylak, M.: Untersuchungen zum frühen Hydratationsverhalten von Portland- und Portlandkompositzementen – Dissertation Universität Halle, (2011)

[11] Haufe, J. & Vollpracht, A.: Bestimmung der Reaktivität von puzzolanischen und latent-hydraulischen Stoffen, Beton, 10, 366-369, (2017)

[12] He. C.; Osbæck, B.; Makovicky, E.: Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: activation, reactivity assesment and technological effects. Cement and Concrete Research, 25 (1995) 1691-1702

[13] Hicks,J.: Beneficial Use of Coal Combustion Products, ICMA Proceedings, Nw Orleans, (2010)

[14] Horn, A. & H. Pöllmann: Quantification and verification of mineral phase content of brown coal fly ash. ICCC, 14th International Congress on the chemistry of cement; Beijing, China,13.-16.Okt. (2015) Proceeding ICCC auf CD, 14 S.

[15] Kazadi, D.M.; D.R. Groot; J.D. Steenkamp; H. Pöllmann: Control of silica polymerisation during ferromanganese slag sulphuric acid digestion and water leaching. HYDROM-04280; No of Pages 8, Hydrometallurgy 166, 214-221 (2016)

[16] Kaps, Ch.; Buchwald, A.: Property controlling influences on the generation of geopolymeric binders based on clay. Geopolymer, 28.-29.10.02 in Melbourne, Australia, (2002)

[16a]Kocaba,V.: Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slag, Thesis, EPFL Lausanne, (2009)

[17] Kraentzlein, E., Pöllmann, H., Krcmar,W.: Metal powders as foaming agents in fly ash based on geopolymer synthesis and their impact on the structure depending on the Na/Al ratio, Cement and Concrete composites 90, 161- 168, (2018)

[18] Kriegel, R.; Hellrung, R.; Dimmig, A.: Analyse organischer Additive in Zementmörteln und ihr Einfluss auf thermogravimetrisch bestimmte Calcit- und Portlanditgehalte. GdCH-Monographie 25, Bauchemie- von der Forschung bis zur Praxis, Frankfurt 2003, S. 87-92, (2003)

[19] Kriegel, R., Hellrung, A.; Dimmig, A.: Qualitative and quantitative analysis of selected organic additives in hardened concrete by thermal analysis and infrared spectroscopy. 11th Intern. Congr. on the Chem. of Cement, 2, S. 171-180, ISBN: 0-9583985-8-0, (2003)

[20] Kriegel, R. & Buchwald, A.: Amorpher Anteil und Reaktivität von Flugaschen, 15 Int. Baustofftagung, Ibausil, Weimar, Bd. 1,977- 987 (2003)

[21] Kocaba, V.; Gallucci, E.; Scrivener, K.: Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes. Cement and Concrete Research 41, H. 3, S. 511-525, (2012)

[22] Majling, J.; Roy, D. M.: The Potential of Fly Ash for Cement Manufacture. American Ceramic Society Bulletin, 72 (1993) H. 10, 77-80

[23] Malhotra,V.M., Mehta,P-K-: Pozzolanic and cementitious materials, CRC Press, (2014)

[24] Maultzsch, M.: Die thermogravimetrische Analyse (TGA) in der Materialprüfung kunststoffmodifizierter Zementmörtel. Materialprüfung 30, 157-161, (1988)

[25] Negrao, L.B.A., Pöllmann, H. & M. Lima da Costa, M.: The Rietveld refinement applied to the bauxite and its clayey cover at Juruti, Pará Brazil, DMG-Tagung, 92nd annual Meeting Jena, Abstract, (21.-24.09.2014) S. 122, (2014)

[26] Ogawa, K., Uchikawa,H., Takemoto,K., Yasui,I.: The mechanism of the hydration in the system C_3S-Pozzolana, CCR 10, 5, 683-696

[27] Palomo, A.; Alonso, S.: Alkali-aktivierte Flugaschen – Neue zementartige Materialien für Betonbauteile. Betonwerk + Fertigteil-Technik, 66, 68-75, (2000)

[28] Pöllmann, H.; Da Costa, M.L. & Angelica, R.: Sustainable Secondary Resources from Brazilian Kaolin Deposits for the Production of Calcined Clays. Proceeding of the 1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete. (ISBN 978-94-017-9937-6) S. 21-26, (2015)

[29] Pöllmann, H.; S. Stöber & R. Schmidt: Synthesis and characterization of Sulfoaluminate-(Belite) cements from industrial residues. Proceedings of the First International Conference on Sulphoaluminate Cement: Materials and Engineering Technology. Wuhan University of Technology Press, S. 356-374, ISBN 978-7-900503-64-0, (2013) auf CD

[30] Pöllmann, H. & Stöber,S.: Investigations on commercial and synthetic calcium sulfoaluminate cements, ICMA proceedings 2015, Milano

[31] Pöllmann,H.(Hrsg.): Cementitious materials,composition, properties, application, de Gruyter, (2017)

[32] Ranneberg, M. & H. Pöllmann: Optimization of the reactivity of calcium-rich lignite fly ash using experimental design (STAVEX). ICCC, 14th International Congress on the chemistry of cement; Beijing, China,13.-16. Okt. (2015) Proceeding ICCC auf CD, 8 S.

[33]Raverdy, M.; Brivot, F.; Paillére, A. M.; Bron, R.: Appréciation de l´activité pouzzolanique de constituents secondaires. Procceedings of 7e congrés international de la chimie des ciments, Paris, S. 6-40, (1980)

[34] van Jaarsveld, J. G. S.; van Deventer J. S. J.; Lorenzen, L.: Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized flyash. Metallurgical and materials transactions b, 29, 283-291, (1998)

[35] Sachwitz, S., Pöllmann, H. The use of supplementary cementitious materials (SCM´s) on the basis of leached clays and micas. MLU Halle-Wittenberg, Mineralogie, Seminar „From the mine to the product “, Abstract, 13.-15.03. (2017)

[36] Scarlett,N.V.Y. & Madsen,I.: Quantification of phases with partial or no known crystal structures – Powder Diffraction 21(4), 278-284

[37] Scrivener, K. Favier, A.: Calcined clays for sustainable concrete, Springer, (2015)

[38] Siddique, C.: Waste and supplementary cementitious materials in concrete, Characterization, properties and application, Elsevier, (2018) in prep.

[39] Snellings, R.; Scrivener, K.: Rapid screening tests for supplementary cementitious materials: past and future. Materials and Structures (2015). S. 1-15

[40] Skávra, F.; Bohunek, A.; Marková, A.: Alkali activated fly-ash. 14. Ibausil 2000 (1), 523-532, (2000)

[41] Thomas,M.: Supplementary cementitious materials in concrete,CRC Press (2017)

[42] Tokyay,M.: Cement and Concrete Mineral Admixtures,

[43] Velasquez,L., Diaz,R., Barrientos,C., Garcia,E.: Rapid screening method for the hydraulic activity of pozzolanic materials from Guatemala using XRD analysis, ICMA Proceedings, Toronto (2017)

[44] Wastiels, J.; Wu, X.; Faignet, G.; Patfoort, G.: Mineral polymer bades on fly ash. Proceedings of the 9th International Conference on solid waste management, Philadelphia, PA, 1-8, (1993)

[45] Xu, H.; van Deventer, J. S. J.: The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. Int. J. Miner. Process. 59, 246-266, (2000)

Author

Herbert Pöllmann herbert.poellmann@geo.uni-halle.de

Universität Halle

Von Seckendorffplatz 3

06120 Halle

Autoren/ author Weichold, O., Puterman, M.

Polymere und Beton – Eine wilde Ehe mit Potential

1. Einleitung/ Indroduction

Zementgebundene Materialien sind auf Grund ihrer hohen Kristallisationsgrade spröde und brechen leicht unter Zug- und/oder Biegebeanspruchung. Um dies zu kompensieren, werden Bewehrungen wie Stabstähle, Stahlmatten oder Kurzfasern, in neuerer Zeit auch technische Textilien verwendet.[1–3] Unter Belastung werden die externen Kräfte von der spröden Zementmatrix über die Grenzfläche auf die Bewehrung übertragen. Dadurch wird die Spannung gleichmäßiger verteilt, die Tragfähigkeit der Bauteile erhöht und ein katastrophales Versagen verhindert.

Neben der Sprödigkeit ist auch das Kapillarporensystem des Zementsteins ein Merkmal, das häufig negative Auswirkungen auf die Gebrauchseigenschaften von zementgebundenen Materialien hat. Dazu gehören u. a. die verminderte Frost-Tau-Beständigkeit und die Möglichkeit des Eindringens von Chlorid und Kohlendioxid, das die Korrosion von Stahlbewehrungsstäben begünstigt. Der Hauptnachteil des Porensystems ist jedoch, dass der Volumenanteil der Luft nicht zur Festigkeit beiträgt.

Im Gegensatz dazu wird das Verhalten von Polymeren im festen Zustand sehr stark von der Glasübergangstemperatur T_g bestimmt, die bei allen unvernetzten organischen Polymeren beobachtet wird. Unterhalb von T_g sind Polymere energieelastisch, ein Zustand, der häufig als spröde bezeichnet wird. D. h. die Arbeit dW, die am Polymer durch äußere Kräfte F verrichtet wird und eine Änderung um dl bewirkt, wird fast ausschließlich in der elastischen Energie U_{el} gespeichert. Allerdings zeigen selbst die als ausgesprochen spröde angesehen Polymere wie z. B. Poly(methylmethacrylat) eine deutliche Abweichung vom linear-elastischen Verhalten in der Nähe des Bruchpunktes und Bruchdehnungen von bis zu 5 %. Allerdings übersteigt die Zugfestigkeit der meisten glasartigen Polymere die von Beton, wodurch in Summe polymere Werkstoffe im Vergleich zu Beton voll elastisch wirken. Oberhalb von T_g sind unvernetzte organische Polymere kautschuk-, vernetzte Polymere gummiartig.

Polymere und zementgebundene Materialien sind also in Bezug auf Ihre Eigenschaften zunächst sehr gegensätzlich, bei geeigneter Kombination ergeben sich jedoch synergistische Effekte. Hybridmaterialien aus Polmyeren und Beton werden als „Concrete-polymer composites“ (CPC) bezeichnet und teilen sich nach Mikrostruktur und Herstellungsverfahren in zwei unterschiedliche Gruppen: Die erste und wirtschaftlich relevante Gruppe bilden die Polymer-Zement-Composite (PCC) und Polymerbetone (PC). Hierbei ist die Gesteinskörnung in eine Bindemittelmatrix eingebettet, in der Zement teilweise (PCC) oder ganz (PC) durch Polymerdispersionen oder Reaktivharze ersetzt wurde.[4,5]

Die andere Gruppe bilden die polymerimprägnierten Betone (PIC). Hierbei wird das Porensystem eines erhärteten Mörtels oder Betons mit einer flüssigen Mischung aus Monomeren getränkt, die anschließend polymerisiert werden. Dabei bildet sich eine bikontinuierliche, interpenetrierende Netzwerkstruktur aus Zementstein und Polymer.[4,5] Reaktionsharze, die über Stufenwachstumsmechanismen polymerisieren (z. B. Epoxid- und Polyurethanharze), sind aufgrund ihrer hohen Viskosität und der

chemischen Unverträglichkeit mit Spuren von Feuchtigkeit oder Alkalien für tiefe Tränkungen nicht geeignet. Ungesättigte flüssige Monomere, die über den Kettenwachstumsmechanismus polymerisieren, sind dagegen ausgezeichnet geeignet, sofern sich das entstehende Polymer in der flüssigen Monomermischung löst. Acrylate, Methacrylate oder Styrole erfüllen diese Anforderung und wurden bereits im Porensystem von Beton polymerisiert.[5–7] Dabei wurden eine Steigerung der Zugfestigkeit bis zum 4-fachen und des E-Moduls bis zum 1,7-fachen gefunden.

Neben den chemischen Anforderungen an die Polymerisation muss der Tränkungsprozess beachtet werden. Das Eindringen der zumeist hydrophoben Monomeren in das ggf. feuchte Kapillarporensystem eines Materials mit hoher Oberflächenenergie ist thermodynamisch ungünstig, da der Kontaktwinkel > 90° beträgt und damit zu einer Kapillardepression führt. Zusätzlich erstrecken sich die Porenradien über den gesamten Bereich von Mikrometern bis zu Nanometern und insbesondere kleinere Gelporen können wie ein Molekularsieb wirken und größere Moleküle ausschließen.[8] Aus diesem Grund wird die Tränkung häufig durch Vakuum oder eine Kombination aus Vakuum- und Druckverfahren erreicht.

Bisher wurden meist Monomere wie Methylmethacrylat oder Styrol zur Tränkung verwendet.[5–7] Diese bilden bei Raumtemperatur glasartige Polymere und die Lastübertragung an der Grenzfläche erfolgt praktisch ausschließlich formschlüssig. In dieser Arbeit wird eine binäre Monomermischung bestehend aus Methylmethacrylat (MMA) und 2-Hydroxymethylmethacrylat (HEMA) zur Tränkung verwendet die im Porensystem copolymerisiert. Das entstehende Copolymer kann zusätzlich zum Formschluss über die terminale OH-Gruppe des HEMA chemische Wechselwirkungen mit der Porenwand ausbilden.

2. Versuchsdurchführung/ Experimental program

2.1. Ausgangsmaterial/ Raw Materials

Methylmethacrylat (MMA), 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) und Trimethylolpropantriacrylat wurden von VWR Deutschland bezogen.

2.2. Experimental Process

Zur Herstellung der Polymerisationsmischungen wurden MMA und HEMA einzeln durch eine kurze Säule mit aktiviertem Aluminiumoxid filtriert, um den Inhibitor zu entfernen, und dann in den in Tabelle 1 aufgeführten Verhältnissen gemischt. Danach wurden 1 Gew.-% AIBN zugelöst. Die Mischung wurde für 20 Minuten gerührt, während ein schwacher Stickstoffstrom durch die Mischung geleitet wurde.

Die Betonproben wurden aus einem C 0,70 gemäß EN 1766 mit 275 kg/m^3 CEM I 42,5 R und 1765 kg/m^3 eines feinkörnigen Zuschlags hergestellt. Aus dieser Mischung wurden 4×4×16 cm^3 Prismen gegossen und einen Tag in den Formen belassen. Danach wurden die Prismen 5 d bei Raumtemperatur in Wasser ausgehärtet und anschließend bei 20 °C/53 % rel. Feuchte für mindestens 22 d gelagert. Um Prüfkörper für die Imprägnierung zu erhalten, wurden die Prismen in 4 ca. 2×4×8 cm^3 große Quader geschnitten und bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Zur Imprägnierung wurden jeweils drei Quader mit ca. 0,5 cm Abstand in einen Behälter gelegt und für ca. 1 h evakuiert. Anschließend wurde die Monomermischung über einen Zeitraum von ca. 45 min durch einen steifen Teflonschlauch in den evakuierten Behälter eingesaugt. Das zugegebene Volumen wurde so bemessen, dass die Quader mit ca. 1 cm Überstand bedeckt waren. Nach ca. 30 min wurde das Vakuum abgelassen und die getränkten Prüfkörper nach weiteren 10 min aus der Flüssigkeit gehoben.

Zur Polymerisation wurden die Proben in Aluminiumfolie eingewickelt und 24 h unter Atmosphärenbedingungen auf 65 °C erhitzt. Die polymerisierten Proben wurden 3 d in einem Laborabzug gelagert, um nicht umgesetztes Monomer zu entfernen. Dieser Schritt wird in Tabelle 1 als „Strippung" bezeichnet. Das Gewicht der Prüfkörper wurde jeweils nach der Trocknung, nach der Imprägnierung, nach der Polymerisation und nach der Strippung bestimmt (vgl. Tab. 1).

Die mechanischen Eigenschaften jeder Probenserie (vgl. Tab. 2, Abb. 5) wurden an jeweils den 3 Proben bestimmt, die zusammen getränkt wurden. Vor der Prüfung wurden die Ober- und Unterseiten der Prüfkörper plangeschliffen und anschließend bei 40 °C über Nacht getrocknet. Die Prüfung erfolgte weggeregelt auf einer Zwick Zmart Pro 1445 Universalprüfmaschine mit einer Geschwindigkeit von 20 mm/min zur Ermittlung der Bruchfestigkeit bzw. 5 mm/min zur Bestimmung des E-Moduls. Die Datenerfassung begann bei einer Last von 50 N.

3. Ergebnisse und Diskussion/ Results and discussion

Kristalline anorganische Werkstoffe wie z. B. Beton werden hauptsächlich durch starke kovalente oder ionische Bindungen zusammengehalten. Dadurch können sich diese Werkstoffe bei Raumtemperaturen nicht nennenswert plastisch verformen. So entstehen beim Erhärten bzw. auf Grund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten von Zuschlagstoffen und Zementstein im erhärteten Beton immer mikroskopisch kleine Risse mit einer statistischen Längen- und Orientierungsverteilung. Da die Energie der Rissspitzen nicht durch plastische Verformung abgebaut werden kann, wird die Festigkeit des Materials durch die Größe der ursprünglichen Risse bestimmt wird. Ein Stoppen der Risse oder eine Verzögerung ihrer Ausbreitung bereits auf der Mikroebene würde jedoch die Bruchfestigkeit und -zähigkeit des Materials erhöhen.

Abb.1: Strukturformeln von Methylmethacrylat (MMA, links) und Hydroxyethylmethacrylat (HEMA, rechts).

Ausgehend von den theoretischen Überlegungen in einem früheren Arbeit, insbesondere dem Zusammenhang zwischen der elastischen Energie U_{el}, dem Biegemodul E_{bend} und der dissipierten Energie sowie deren Auswirkungen auf die Gestaltung der Beton-Polymer-Grenzfläche,[9] wurden Mischungen aus

Methylmethacrylat (MMA) und 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) für die Imprägnierung der Betonproben ausgewählt (Abb. 1).

Reines Methylmethacrylat (MMA) polymerisiert in einen amorphen, bei Raumtemperatur spröden Thermoplasten. Es ist also davon auszugehen, dass im entstehenden Copolymer der MMA-Anteil zur Erhöhung der Festigkeit und des Moduls beiträgt. Für die Wechselwirkung zwischen Porenwandung und Copolymer wurde Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) ausgewählt. Die Copolymerisationsparameter für das System MMA/HEMA betragen r_1 = 0,741 und r_2 = 1,509.[10] D. h., aus der homogenen Mischung wird zunächst bevorzugt HEMA in das Copolymer eingebaut.

HEMA verfügt über eine terminale OH-Gruppe mit eher geringer Polarität, die nur Dipol-Ladungs- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eingehen kann. Die OH-Gruppe mit entsprechend niedriger Polarität wurde bewusst ausgewählt, um chromatographische Effekte beim Tränken auszuschließen. Geladene oder hochpolare Comonomere wie z. B. Natriumacrylat könnten an den Porenwänden "haften" und dadurch langsamer als das unpolare MMA in das Porensystem eindringen. Die würde zu einer inhomogenen Monomerzusammensetzung entlang des Eindringweges führen. Dieses Risiko wird durch den Einsatz von HEMA minimiert. Aufgrund der hohen Verdünnung des Polymers in der anorganischen Matrix konnte jedoch die Zusammensetzung des gebildeten Polymers entlang des Eindringweges nicht bestimmt werden.

Tab. 1:
Monomerzusammensetzungen und Massenanteile an organischem Material der getränkten Prüfkörper in verschiedenen Stadien der Herstellung.

Prüfkörper	HEMA-Gehalt[a]	Gehalt[b] an organischem Material nach		
		Tränkung	Polymerisation	Strippung
[–]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]
1	0	7.1 ± 2.6	7.2 ± 2.6	7.1 ± 2.6
2	25	7.1 ± 0.2	7.1 ± 0.2	7.1 ± 0.2
3	33	7.4 ± 0.3	7.0 ± 0.4	7.1 ± 0.4
4	50	7.3 ± 0.4	7.1 ± 0.2	7.1 ± 0.2
5	67	7.4 ± 0.7	7.2 ± 0.8	7.2 ± 0.8
6	75	4.9 ± 0.1	5.2 ± 0.2	5.2 ±0.2

[a] In der Monomermischung; [b] Mittelwerte aus den 3 Prüfkörpern der entsprechenden Serien.

Jeder 2×4×8 cm^3 Quader wiegt ca. 130 g und die Prüfkörper 1–5 nehmen je ca. 10 g Monomermischung auf, was einem Massenanteil von ca. 7 % bzw. einem Volumen-anteil von ca. 14 % entspricht (Tab. 1). Der Volumenanteil stimmt dabei sehr gut mit der durch Wassersättigung bei 150 bar bestimmten Porosität der Prüfkörper überein, wodurch auf eine vollständige Tränkung des Porensystems geschlossen werden kann.

Im Gegensatz zu den Proben 1–5 nahm Probe 6 deutlich weniger von der Monomermischung auf und erreichte nur einen Massenanteil von 5 % (Volumenanteil 10 %). Dies zeigt sich insbesondere auch bei genauerer Betrachtung der gebrochenen Oberflächen (Abb. 2). Die unbehandelte Referenzprobe (unten) erscheint hellgrau, während eine vollständig mit Polymer gefüllte Probe deutlich dunkler erscheint (Probe 4). Im Gegensatz dazu zeigt Probe 6 einen hellgrauen Kern, der eine unvollständige Tränkung anzeigt.

Abb.2: Die gebrochenen Oberflächen der Probekörper 4, 6 sowie der Referenz zum Vergleich. Die dunkelgraue Färbung des Zementsteins (PK 4) stellt den vollständig getränkten Zustand dar. Bei PK 6 deutet die hellgraue Mitte (Pfeile), auf eine unvollständige Tränkung hin.

Der Grund für die geringere Aufnahme bei PK 6 ist nicht ganz klar. Wie die Ergebnisse der Probenserie 1–5 zeigen scheint kein Trend mit zunehmender HEMA-Konzentration vorzuliegen, der z. B. durch eine kontinuierlich steigende Viskosität der Monomermischungen hervorgerufen sein könnte. Ebenso kann ein Verdampfen des Monomers (Sdp. 250 °C) während der Polymerisation ausgeschlossen werden. Die geringere Aufnahme könnte auf die Eigenschaften des ursprünglichen Prismas zurückzuführen sein, aus dem die Quader der Prüfkörperserie 6 geschnitten wurden. Dieses Prisma könnte aus nicht nachvollziehbaren Gründen durch eine insgesamt geringere Porosität im Zementstein bzw. einen geringeren Gehalt an Zementleim gekennzeichnet gewesen sein. Abgesehen von den Prüfkörpern der Serie 6 bleibt jedoch festzuhalten, dass der Gehalt an organischem Material in allen Proben konstant ist und weder bei der Polymerisation bei 65 °C noch bei der nachfolgenden Strippung flüchtige Anteile verloren gehen (Tab. 1).

Die mechanischen Eigenschaften der Prüfkörper sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die als Referenz verwendete reine Betonprobe zeigt eine Biegefestigkeit und einen Biegemodul im erwarteten Bereich. Die Imprägnierung mit reinem MMA führt zu einer mehr als 3-fachen Erhöhung der Biegefestigkeit und einer 1,5-fachen Erhöhung des Moduls. Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit früheren Berichten die eine 4-fache Erhöhung der Zugfestigkeit und eine 1,7-fache Erhöhung des Biegemoduls bei einem

Polymergehalt von 6,8 % ergab.[7] Die etwas besseren Ergebnisse in der Literatur sind höchstwahrscheinlich eine Folge des unterschiedlichen Imprägnier-/Polymerisationsverfahrens, da in [7] eine Folge von Vakuum und Überdruck zur Tränkung und höhere Polymerisationstemperaturen eingesetzt wurden. Letzteres erhöht den Monomerumsatz, was i. A. die Polymerfestigkeit erhöht, da verbleibendes Restmonomer wie ein Weichmacher wirkt. Gleichzeitig verkleinert sich der Polymerisationsgrad,[11] was den gegenteiligen Effekt bewirken sollte.

Tab. 2:
Biegefestigkeit σ_{max} und Biegemodul E_{bend} der Prüfkörper aus Tab. 1 im Vergleich zur Referenz.

Prüfkörper	HEMA-Gehalt[a]	σ_{max}	E_{bend}
[–]	[wt%]	[N/mm^2]	[N/mm^2]
Ref.	–	5.17	21390
1	0	16.9	33650
2	25	22.4	47846
3	33	21.4	45996
4	50	23.2	50056
5	67	18.2	40110
6	75	17.5	43397

[a] In der Monomermischung.

Die Zugabe von HEMA erhöht sowohl die Biegefestigkeit als auch den Biegemodul im Vergleich zur Tränkung mit reinem MMA. Die besten Ergebnisse unter den gegebenen Tränkungs- und Polymerisationsbedingungen wurden mit einer 1:1-Mischung aus MMA und HEMA erzielt, die zu einer 4,5-fachen Erhöhung der Biegefestigkeit und einer 2,3-fachen Erhöhung des Biegemoduls gegenüber der Referenzprobe führte (Tab. 2, PK 4). Es wird angenommen, dass dieser zusätzliche Anstieg im Vergleich zu reinem MMA die direkte Folge der Grenzflächeninteraktion ist, die durch das Vorhandensein von Hydroxyethylgruppen im Polymer entsteht. Wie oben erwähnt, kann HEMA nur Dipol-Ladung und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit der Oberfläche der Poren eingehen. Erstere sind ca. 10 mal und letztere ca. 300 mal schwächer als Ladungs-Ladungs-Wechselwirkungen,[12] aber das Vorhandensein einer großen Anzahl von HEMA-Molekülen entlang der Polymerkette (kooperativer Effekt) scheint insgesamt eine ausreichend große Wechselwirkung an den Grenzflächen zu liefern, um die Festigkeit zu steigern.

Es muss jedoch erwähnt werden, dass HEMA immer Spuren von Ethylenglykoldimethacrylat enthält, das zu einer Vernetzung der Polymere führt. Der beobachtete Anstieg könnte also theoretisch auf eine einfache Vernetzung zurückzuführen sein. Die Zugabe von 1–3 Gew.-% Trimethylolpropantriacrylat als zusätzlicher Vernetzer hat jedoch die mechanischen Eigenschaften der imprägnierten Proben nicht wesentlich verbessert (Daten nicht gezeigt). Dies deutet darauf hin, dass die beobachtete Verbesserung höchstwahrscheinlich auf die Grenzflächeninteraktion der Hydroxyethyl-Seitengruppen zurückzuführen ist.

Massenanteile von > 50 % HEMA führen zu einer Abnahme der Festigkeit und des E-Moduls durch eine fortschreitende Erweichung des Polymers, wobei die verbesserte Grenzflächeninteraktion den Verlust an mechanischer Leistung im Polymer nicht kompensieren kann.

4. Zusammenfassung/ Conclusions

Das vollständige Tränken des Porensystems im Zementstein mit Polymeren bewirkt eine Erhöhung der Festigkeit und Steifigkeit. Die Wirkung kann durch den Einsatz von funktionellen Copolymeren weiter verbessert werden. Im vorliegenden Beispiel wurde die Funktionalität durch Hydroxymethylmethacrylat als Comonomer eingebracht und damit eine 4,5-fachen Erhöhung der Biegefestigkeit und eine 2,3-fachen Erhöhung des Biegemoduls gegenüber dem Referenzbeton erreicht. Hydroxymethylmethacrylat kann über seine terminale OH-Gruppe mit der Oberfläche des Porensystems chemisch wechselwirken. Obwohl jede einzelne dieser molekularen Wechselwirkung im Vergleich zu ionischen oder kovalenten Bindungen schwach ist, wird durch den kooperativen Effekt entlang der Polymerkette ein signifikanter Beitrag zur Steigerung der Leistungsfähigkeit erreicht. Ob dies jedoch tatsächlich auf eine Erhöhung der Bruchzähigkeit („toughening") oder lediglich auf das Mittragen des vormals leeren Porenvolumens zurückzuführen ist, ist noch nicht abschließend geklärt. Es wird jedoch erwartet, dass speziell entwickelte Comonomere, die stärkere Wechselwirkungen mit den calciumhaltigen und/oder silikatischen Oberflächen aufweisen, zu noch größeren Verbesserungen führen.

Literatur/ References

[1] Hegger, J.; Will, N.; Bruckermann, O.; Voss, S.: *Load–bearing behaviour and simulation of textile reinforced concrete*, Mater. Struct. 39 (2006) 8, 765–776

[2] Weichold, O.; Hojczyk, M.: *Size Effects in Multifilament Glass-Rovings: the Influence of Geometrical Factors on Their Performance in Textile- Reinforced Concrete*, Textile Res. J. 79 (2009), 1438–1445

[3] Ortlepp, S.; Zernsdorf, K.; Schladitz, F.; Bösche, T.: *Stabbewehrung aus Carbonfaserverstärktem Beton (CFB) für den Betonbau*, Beton- und Stahlbetonbau 113 (2018), 1–8

[4] Van Gemert, D.; Czarnecki, L.; Maultzsch, M.; Schorn, H.; Beeldens, A.; Łukowski, P.; Knapen, E.: *Cement concrete and concrete–polymer composites: Two merging worlds. A report from 11th ICPIC Congress in Berlin, 2004*, Cement Concrete Composites 27 (2005), 926–933

[5] Narayan Swamy, R.: *Polymer reinforcement of cement systems Part 1 Polymer impregnated concrete*, J. Mater. Sci. 140 (1979), 1521–1551

[6] Auskern, A.; Morn, W.: *Some Properties of Polymer-Impregnated Cements and Concretes*, J. Am. Ceram. Soc. 54 (1971), 282–285

[7] Dahl-Jorgensen, E.; Chen, W.-F.: *Polymer impregnated concrete as a structural material*, Fritz Eng. Lab. Report No. 390.4, (1973)

[8] Mills, R. H.: Influence of water in areas of restricted adsorption on properties of concrete, Mater. Struct. 1 (1968), 553–559

[9] Weichold, O.; Antons, U.: *Hard and Soft: Principles of Polymer-Impregnated Concrete Using Elastomers*, Adv. Mater. Res. 687 (2013), 118–123

[10] Fink, J.K.: *Eine neue Methode zur Ermittlung kinetischer und kalorischer Daten einer radikalischen Copolymerisation, 2. Verbesserte Auswertungsmethode am Beispiel des Systems 2-Hydroxyethylmethacrylat/Methylmethacrylat*, Makromol. Chem. 182 (1981) 7, 2105–2107

[11] Cowie, J.M.G.: *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren: Ein Lehrbuch*, Springer Verlag, Berlin, 2000

[12] Morrison, I.D.; Ross, S.: *Colloidal Dispersions*, Wiley Interscience, New York, 2002, p. 179

Ansprechpartner/ Autors:

Prof. Dr. Oliver Weichold
Institut für Bauforschung
RWTH Aachen University
Schinkelstraße 3
52062 Aachen

weichold@ibac.rwth-aachen.de

Bernd Möser, Christiane Rößler, Horst-Michael Ludwig

Recent developments in analytical SEM techniques combined with focused ion beam to image the 3D nanostructure of cement-based materials

Abstract
Quantitative 3-dimensional characterization of microstructure of cement-based materials is required to better understand properties of traditional and new materials. In combination with modelling of material properties through microstructural multiscale approach 3-dimensional imaging can serve for model validation and for refinement of input data. Very recent developments in the area of SEM ultra high resolution imaging at ultra-low voltage, analytical tools such as a new windowless EDS detector and a high speed, low noise EBSD camera with CMOS sensor and a new focused ion (FIB) beam Phoenix column provide excellent conditions to get new insights into microstructural features of cement and concrete. Some technical developments and their advantages will be demonstrated on cement-based materials.
Keywords: FIB-SEM: low-kV FIB column, ultra-high resolution SEM, windowless EDS

Introduction

The characterization of the micro- to nanostructure of cementitious binders has been and continues to be strongly promoted in current international research. The motivation for this is on the one hand to gain a better understanding of macroscopic physical-chemical material properties (strength, chemical resistance, shrinkage, heat and fluid transport), on the other hand newly developed, sustainable binders should be characterized down to the nano-scale level in order to assure high performance as building material. Last but not least, microstructural data are also of great importance when it comes to modeling and validating existing numerical models for structures and materials in the construction industry.
In the meantime, not only a high-resolution visual representation is important for a comprehensive characterization, but also quantitative information (volume fractions of the individual phases) and information about the spatial arrangement of the microstructure of the materials. Gray-scale back scattered electron images (BSE) are often used to quantify capillary porosity and different phase contents [1 - 3]. Limitations here are that the volume fractions and the pore sizes are mostly derived from two-dimensional SE and BSE images and assumptions must be made [3] which limit the reliability of the results or even spatial information cannot be captured.
Therefore, there have been isolated attempts to analyse the microstructure of hydrated cements based on 3-dimensional reconstructions of focused ion beam (FIB) serial sections [4 - 6]. The difference to X-ray-based tomography is the higher resolution of FIB-SEM tomography (often referred to as focused ion beam nano-tomography: FIB-NT). Therefore, it is considered very useful to use both methods in combination to obtain a 3-dimensional structure analysis over a large scale range. Especially in the case of materials that are very heterogeneous in terms of size such as concrete, this approach could provide completely new, quantifiable structural insights in the future.

For example, FIB-NT was used to analyze particle sizes in cement suspensions using cryo-FIB SEM [4 - 5]. Due to the wide range of particle sizes in cement, however, it is very expensive to analyze by FIB-SEM a sufficiently large volume in order to obtain a statistically reliable particle size distribution. The strength of nano-tomographic investigations using FIB-SEM lies in the analysis of structures in the nanometer range (0.6-100 nm). The resolution is limited downwards by the achievable microscopy resolution for the respective material to be examined. It is bounded at the top by the maximum area that the focused ion beam can remove. This depends on the geometry of the device in the FIB-SEM and the time it would take to remove a large area in nanometer increments. Due to the device geometry, a maximum area of approx. 100x100µm can usually be cut and imaged in increments of approx. 7 nm thickness of slicing.
In principle, FIB-SEM tomography can also be used to analyze hardened binders or mortars and concretes. However, this has only been begun in very fundamental investigations [6]. The reasons for this are to be found in the current development of the FIB-SEM method. Some five years ago, the first experiments showed that it is basically possible to cut and image hydrated cements with FIB-SEM [6, 7]. The resolution of the images was in the range of greater than 20 nm per voxel, the area size was limited to about 20x20x10µm. In this resolution, only the mapping of capillary porosity is possible. The analyzed volume size does not actually allow a quantitative analysis of the pores or phase contents. Only in recent years new FIB-SEM machines have been brought to market that allow to make the FIB milling gentler by cutting / polishing even at very low acceleration voltages, (500 V) and low beam currents (0.1 pA, etc.). The other important advantage of new FIB-SEMs is that due to automatisation of milling and imaging processes it is possible to analyze larger areas and also to further increase the microscope resolution (by reducing the chromatic aberration). These are crucial prerequisites for characterizing heterogeneous samples with hydrate phases (such as cements, clay / oil shale, etc.) that are sensitive to ion and electron bombardment using FIB-SEM.
Another requirement is that in addition to working at low voltages and beam current it may always be necessary (depending on the water content of the hydrate phases) to cool the samples during the FIB cutting process (cryo sample holder in the SEM) in order to avoid sample damage. Decisive investigations were carried out here in the analysis of clay slates, sandstones, bentonites, etc. [7, 8]. Without these two requirements (low-energy FIB cutting and polishing process and sample cooling), it must always be assumed that the process of FIB cutting causes such disturbances in the structure of cement hydrate phases that mapping of these samples with the highest achievable SEM resolution only displays FIB artifacts. The minimization of sample damage during FIB cutting was brought to a new level of sophistication by FEI/TermoFisher through the introduction of a new FIB unit (Phoenix) last year.
Up to date, FIB-SEM studies on cementitious systems have usually only been carried out with the aim of SE or BSE imaging and subsequent gray value analysis. However, because cement is a chemically heterogeneous composite of phases and not all phases can be differentiated by BSE imaging, a parallel analysis by EDS spectroscopy is the prerequisite for accurate phase differentiation. However, in the microstructural characterization of cementitious binders, this approach has been used almost exclusively in the 2-dimensional domain [9, 10]. A combination of FIB-SEM for the tomographic representation of hydrated binders with EDX spectroscopy and possibly also EBSD analysis would be a great advancement for the 3-dimensional

microstructural characterization (including chemical-crystallographic analyzes). For samples that are less sensitive to high vacuum and electron or ion beam bombardment, this characterization is already state of the art (steel, ceramics, rocks).
The use of an analytical (EDS: energy-dispersive X-ray spectroscopy for chemical analysis and EBSD: electron backscatter diffraction for crystallographic characterization) FIB-SEM opens up completely new possibilities for the 3-dimensional characterization of hydrated binders. Above all, the quantitative analysis of capillary to nano-porosity (2-10nm), pore connectivity and geometry, the size and distribution of clinker, hydrate phases and also nanoscale microstructural additives enable a completely new understanding of building-related parameters such as strength, durability, shrinkage etc. The windowless EDS detector (Oxford Instruments) designed specially to collect low-energy X-rays (<1 keV) and to work under ultra-low-kV (< 3 kV) imaging conditions with FIB-SEM offer new capabilities for elemental analysis.
The current study shows preliminary results on analytical FIB-NT technique that will be available in the near future in our labs.

Materials and Methods

The following materials were used for testing purposes of the analytical FIB-SEM Nanolab Helios G4UX:

- Anhydrate ($CaSO_4$) sample: EDS spectrum of anhydrite: comparison of conventional detector with polymer window with a windowless detector
- White cement clinker: EBSD patterns quality of alite after FIB polishing
- Ultra-high performance concrete (UHPC): auto slice and view (FIB-SEM nano-tomography) 3D imaging of the microstructure using the in-column mirror detector MD (low loss backscattered electron detector)
- CEM I binder matrix: auto slice and view to investigate the 3D pore network

The investigations were carried out with the FIB-SEM NanoLab Helios G4 UX DualBeam manufactured by the company ThermoFisher Scientific USA. This FIB-SEM combines an extreme high resolution scanning electron microscope (XHR-SEM) and a high resolution focused ion beam (FIB) column, offering highly automated and precise sample preparation for scanning/transmission electron microscopy (S/TEM) and three-dimensional (3D) sample characterization.
The new Phoenix FIB column delivers high-resolution and milling from high voltages down to accelerating voltages as low as 500 V, enabling the creation of ultra-thin S/TEM lamella with sub-nm (Fig. 1) damage layers. Thin sample was prepared using FIB cutting and polishing. Then a micromanipulator is insert and attached to the sample by using a small platinum deposition. The lamella can then be released and lifted from the bulk sample. The S/TEM grid is then centered and the lamella is attached to it by using to small platinum depositions. A final releasing cut completes the lift out procedure and the sample is now ready for final thinning.

Fig. 1: Cross section of a Si thinned sample at various kV; Phoenix FIB column delivers the lowest available energy (500 eV) for the highest quality samples on even the most sensitive material (at
500 V cleaning – damage layer approx. 0.7 nm) [Courtesy of FEI/ThermoFisher]

Final cleaning of cross-sections is applied to both sides of the lamella using 30 kV and tilting the sample into the beam. To complete the sample, a low energy (down to 500 V) cleaning step is applied to both sides of the lamella to remove any residual amorphous or damaged material. Low voltage FIB performance is important for more precise positioning of patterns at 500eV. Also it is important to avoid possible redeposition of nearby material during low kV polishing, and to avoid undesired sputtering of top part protective Pt layer.

With the XHR-SEM sub-nanometer resolution can be achieved at low beam voltages. Such high resolution became possible thanks to the monochomator technology (UC – uni color), which significantly improves the resolution, especially at lower voltages. Besides that, monochromated SEM column has similar energy spread as cold-FEG (smaller than 0.2 eV), about 10 times higher current and excellent stability. The Schottky emitter monochromator reduces the effects of chromatic abberations at low voltage, resulting in a more tightly focused electron beam.

A key benefit of the monochromator on the DualBeam Helios G4UX is the performance improvement seen at the longer (3.8 mm) working distance position where the electron and ion beam are coincident. This is important as this is the usual working position for effective dual-beam operation and it is at the same time the analytical working distance at which EDS and EBSD measurements are possible (Fig. 2).

Analytical Tool: EDS and EBSD:

For our investigations two EDS-SDD detectors a conventional standard 150 mm^2 polymer windowed detector and 100 mm^2 windowless detector and a EBSD system with a high speed, low-noise CMOS sensor manufactured by the company Oxford Instruments were used.While the standard detector equipped with a polymer window is used in conjunction with the EBSD, which routinely works with higher acceleration voltages, as well as in 3D NT tomography, the windowless detector is to be used for high-resolution low-kV (max 7 kV) EDS analysis.

The windowless EDS silicon drift detector is designed for ultra-high resolution and light element applications. Removing the window removes the absorbing effects of the window material and also the obscuring effect of the grid structure that supports a thin window. An additional benefit of removing the window is the saving of space, allowing the sensor to be moved closer to the sample. Thus, a further improvement in sensitivity can be achieved by using an oval-shaped sensor instead of a circular device. The windowless EDS detector can be moved up to 10 mm to the sample, so that the detector crystal is at a distance of only 21.5 mm to the point of impact of the electron beam on the sample. These results in a comparatively large solid angle (high count rate) of 0.2160 sr (Fig. 2).

Fig. 2: Helios G4 UX detector - sample position: HG4UX analytical working distance 3.8 mm and X-Max Extreme detector position with 100 mm^2 active area. The detector can be moved up to 10 mm to the sample surface. The detector crystal is located at a distance of 21.5 mm to the point of impact of the electron beam. (Source: Presentation: Oxford Instruments)

For a standard EDS detector with an active area of 150 mm^2, only a solid angle of 0.1086 sr would result in the same working distance (greater distance of 35.8 mm of the SDD crystal to the sample). The large solid angle that can be realized with the windowless detector is essential, especially when working with very low-beam energies combined with very low-beam currents. The described analysis conditions apply to a great extent to the radiation-sensitive and electrically non-conductive building material samples to be investigated. In addition, the counting statistics of this detector are so excellent that even thin S/TEM films produced by FIB can be analyzed or less counting time is required, which also results in less sample damage.
The column geometry of the HG4UX and the design of the windowless detector are perfectly matched, so that high-resolution images and EDS nano-scale analysis can be performed simultaneously under low excitation conditions with low acceleration voltage and uniform working distance. These circumstances are called "ultra-low voltage SEM-EDS microanalysis" (Fig. 3). Thus, the problem that users where often facing with SEMs, where high-resolution imaging and EDS spectroscopy cannot be used at a uniform working distance, can now be regarded as solved. This means that one SEM performance gap, i.e. that parallel imaging at nanometer resolution and elemental analysis is hardly possible can be closed.
At present a change in the acceleration voltage, the beam current and the working distance is always necessary between the conditions for the high-resolution imaging and the EDS analysis (see Fig. 3 above - conventional EDS). Often a recovery of the corresponding phases to be analyzed is difficult or impossible.

Fig. 3: Beam conditions for very low kV SEM + EDS requires short working distance and small spot size. Comparison of conventional EDS microanalysis with the current possibility of nano-scale analysis using a windowless detector and imaging with "in-column detection" at low acceleration voltage and a small analytical working distance.

Results and discussion

EDS spectrum of anhydrite: comparison of conventional EDS detector with polymer window with a windowless detector

Fig. 4: Spectra collected at 3 kV from $CaSO_4$ using a windowless 100 mm^2 detector (red curve obtained by using X-Max Extreme EDS detector) compared to a 150 mm^2 detector (yellow curve, X-MaxN150) with polymer window at an identical take-off angle on the same SEM. The windowless design shows significant improvement in intensity. For example, the Ca L-series are absent using the conventional detector because of strong absorption in the polymer window.

Figure 4 compares spectra for anhydrite ($CaSO_4$), collected at 3 kV under identical conditions, from a 100 mm^2 windowless detector and a conventional 150 mm^2 windowed detector. The increase in sensitivity is clear; the Ca L lines, heavily absorbed by a polymer window, are easily detected with the windowless detector. With the same analysis parameters (Fig. 4): count number in the spectrum with X-MaxN150 windowed detector [yellow curve]: 147.149 and in the spectrum with X-Max Extreme windowless detector [red curve]: 755.838.

As can be seen in Figure 4, the Ca-L lines are strong absorbed by the polymer window. Thus it was not possible to detect the Ca-L lines with the conventional windowed EDS detector. Therefore, it was not possible to analyze building material samples (that always contain calcium) at low voltage; it always had to be analyzed using the high-energy Ca-K line. Only now with the use of a windowless detector can the Ca-L lines be detected with sufficient intensity and separated from the C-K peak (Fig. 11 – 12).

Fig. 11: EDS spectrum of CaSO4 with overlaying of markers and peak profiles of Ca. Spectrum collected at 3 kV using 100 mm^2 windowless detector (X-Max Extreme).

Fig. 12: EDS spectrum of CaSO4 overlayed with the label and peak profile of C. Spectrum collected at 3 kV using 100 mm^2 windowless detector (X-Max Extreme).

The most direct method for improving the spatial resolution of EDS analysis in bulk specimens is by reducing the electron accelerating voltage. This leads to a reduction of the size of the X-ray generation volume (Fig. 13). However, EDS spatial resolution can still be on the order of 300 nm at 5 kV for tobermorite. To reduce interaction to the sub-40 nm level requires accelerating voltages of 1.5 kV or less for low-density materials. At 1.5 kV acceleration voltage, the windowless detector can refer to the following X-ray lines Al-Ll: 79 eV, Si-Ll: 92, Ca-Ll: 302 eV and O-K: 523 eV.
With the windowless detector analyzes on hydration products with an acceleration voltage between 1 and 1.5 kV can now be realized. This improvement in EDS analysis resolution represents a milestone in the analysis of building material samples. In addition, the counting statistics of this detector are so excellent that it is also possible to analyze on thin S/TEM films produced by means of FIB or significantly less counting time is required, which also means less sample damage.

Fig. 13: Monte Carlo simulations of electron desitity distribution in 1.13 nm tobermorite (density: 2.43 g / cm^3). Black trajectories show the total extent of electron penetration, and red trajectories indicate where electrons have sufficient energy to excite Ca-K X-rays.

EBSD patterns of alite in white cement clinker

Fig. 5: White cement protected with a Pt-deposition layer is ready for lift out

Fig.6: Sample transferred to EBSD holder with the correct geometry for EBSD (70°) tilt

Fig. 7: After 30 keV FIB polish

Fig. 8: After 16 keV FIB polish

Fig. 9: After 8 keV FIB polish	**Fig. 10:** After 5 keV FIB polish

The cement clinker surface was protected with Pt deposition. This was followed by bulk milling (Fig. 5). Sample lifted out from bulk and transferred to EBSD holder with correct geometry (Fig. 6). After that the surface has been progressively polished with reducing FIB acceleration voltages. FIB energies of 30, 16, 8 and 5 keV were used. After each FIB polishing step, EBSD patterns from alite surface was recorded.
As the pictures show, an EBSD pattern can be created at any voltage (Fig 7 – 10). In comparison, the pattern quality at 5keV is best contrasted because of the least crystal structure distortion by FIB milling process.

Ultra-high performance concrete (UHPC): auto slice and view (FIB-SEM nano-tomography) 3D imaging of the microstructure using the in-column mirror detector MD (low loss backscattered electron detector)

Figure 14 shows a section of the image stack consisting of 178 individual images. A 3D stack with a thickness of 3.56 µm and an area of 35 x 40 μm^2 was produced using the auto slice and view analytical package. This is a software for automated serial sectioning and imaging through a volume of the specimen. Auto slice and view can also be combined with EDS and EBSD analytical information. The sample was an ultra-high-performance concrete [UHPC]. For the auto slice and view process an acceleration voltage of 2 kV and a beam current of 800 pA and a"mirror-low loss" (MD) backscattered electron detector were used. In the BSE image, the microstructure constituents up to about 100 nm in size can be imaged differently by virtue of their different mean atomic number at the selected magnification. The pores, the spherical microsilica particles (SF) and the quartz aggregates and powder appear dark here. The incompletely reacted Portland cement clinkers, which are still present in large numbers in UHPC, are surrounded by a hydration rim (RR) greater than 1 µm. Hydration rim and the further hydration structure are sharply delimited, since only in the hydration structure the spherical microsilica particles are visible. The hydrated microstructure consisting mainly of nanoscale C-S-H phases was not further resolved in the preliminary test. In Fig. 15 the SiO_2 phases quartz and microsilica and partly the pore space with the color blue are color-coded and displayed as a 3D stack.

Fig. 14: One section of UHPC of a 3D stack produced using the auto slice and few. Imaged by means of a BSE Mirror detector at 2 kV and 800 pA

Fig. 15: 3D stack same sample as in Figure 14. The phases quartz, microsilica (mainly consisting of SiO_2 - same gray scale in the BSE image) as well as a part of the pores are colored blue here.

CEM I binder matrix: auto slice and view to investigate the 3D pore network

Figure 16 shows a section of the image stack consisting of 231 individual images. A 3D stack with a thickness of 2,31 µm and an area of 13 x 10 $µm^2$ was produced using the auto slice and view. The pixel size of each slice image is 5 x 5 nm whilst the slice thickness is 10 nm.

Pores were segmented and analyzed with ThermoFisher Aviso software, quantitative data such as pore connectivity, size distribution and porosity can be readily calculated from this results. The area from the surface down to a depth of 5 µm was excluded from the analysis, as severe cracking due to insufficient post-treatment was observed here. The cracks are almost parallel to the surface.

A very quick analysis reveals that within the highlighted part of the analytical volume 1,02 10^8 voxels are associated with pore structures out of a total volume of 6.11 10^8 voxels, therefore gives an apparent porosity of 16,7 % (Fig. 17).

Fig. 16: 3D stack of a CEM I binder matrix produced using the auto slice and few	**Fig.17:** quick analysis with ThermoFisher Aviso software gives an apparent porosity of 16,7 %

Conclusions

With the new FIB-SEM device Helios G4UX consisting of ultra-high-resolution SEM, a Phoenix FIB column with low-voltage performance for ultra-low sample damage and a new windowless EDS detector, conditions were created for comprehensive characterization of cement-based material.

Some of the most significant features are:

- Significantly improved SEM imaging resolution (sub-nm at 1 kV) obtained by reduced chromatic aberration of the Schottky emitter
- The new focused ion beam Phoenix beam achieves a smaller probe at lower voltages and thus: better imaging, better view of the sample for final polishing at 500 V, and the ability to clean structures
- FIB-SEM nano-tomography using the auto slice and view software enables nanometer 3D imaging and analysis
- New and fast EDS and EBSD detectors allow high resolution 3D chemical-crystallographic analysis in combination with various electron imaging techniques
- New windowless EDS detectors allow chemical analysis of structures down to sub-30 nm level for low density materials. The absence of detector window

allows the use of following low energy characteristic X-ray lines: Al-L, Si-L, Ca-L and O-K to analyze the composition of C-S-H phases and other hydration products.

References

[1] K.L. Scrivener, Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification, Cem. Concr. Compos., 26 (2004) 935-945.

[2] H.S. Wong, M.K. Head, N.R. Buenfeld, Pore segmentation of cement-based materials from backscattered electron images, Cem. Concr. Res., 36 (2006) 1083-1090.

[3] M.H.N. Yio, J.C. Phelan, H.S. Wong, N.R. Buenfeld, Determining the slag fraction, water/binder ratio and degree of hydration in hardened cement pastes, Cem. Concr. Res., 56 (2014) 171-181.

[4] L. Holzer, B. Muench, M. Wegmann, P. Gasser, R.J. Flatt, FIB-nanotomography of particulate systems - Part I: Particle shape and topology of interfaces, J. Am. Ceram. Soc., 89 (2006) 2577-2585.

[5] B. Münch, P. Gasser, L. Holzer, R. Flatt, FIB-Nanotomography of Particulate Systems—Part II:
Particle Recognition and Effect of Boundary Truncation, J. Am. Ceram. Soc., 89 (2006) 2586-2595.

[6] P. Trtik, B. Münch, P. Gasser, A. Leemann, R. Loser, R. Wepf, P. Lura, Focussed ion beam nanotomography reveals the 3D morphology of different solid phases in hardened cement pastes, Journal of Microscopy, 241 (2011) 234-242.

[7] G. Desbois, J.L. Urai, M.E. Houben, Y. Sholokhova, Typology, morphology and connectivity of pore space in claystones from reference site for research using BIB, FIB and cryo-SEM methods, EPJ Web of Conferences, 2010.

[8] S. Hemes, G. Desbois, J.L. Urai, B. Schröppel, J.O. Schwarz, Multi-scale characterization of porosity in Boom Clay (HADES-level, Mol, Belgium) using a combination of X-ray µ-CT, 2D BIB-SEM and FIB-SEM tomography, Microporous Mesoporous Mater., 208 (2015) 1-20.

[9] C. Rößler, B. Möser, H.-M. Ludwig, Characterization of cement microstructure by calculation of phase distribution maps from SEM-EDX mappings, in: H.-M. Ludwig (Ed.) 19. Internationalen Baustofftagung ibausil, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Weimar, Germany, 2015.

[10] C. Rößler, B. Möser, H.-M. Ludwig, Characterisation of microstructural properties of Portland cements by analytical scanning electron microscopy, in: H. Pöllmann (Ed.) Cementitious materials, De Gruyter, Berlin, Germany, 2017.

Verfasser: Dr. rer. nat. Bernd Möser
F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Fakultät Bauingenieurwesen
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
D -99421 Weimar
E-Mail: bernd.moeser@bauing.uni-weimar.de

Schmidt-Döhl, F.

Einblicke in die Zementhydratation mittels Infrarotspektroskopie

1. Einleitung

Für die Phasenanalyse kristalliner Bestandteile in zementgebundenen Werkstoffen wird in der Regel die Röntgenpulverdiffraktometrie genutzt. Für darauf aufbauende quantitative Untersuchungen wird in der Regel die Rietveld-Methode eingesetzt [1]. In neuester Zeit kommt die G-Faktor-Methode [2] hinzu.

Probleme bereitet bei diesen Techniken die weitgehend röntgenamorphe C-S-H-Phase hydratisierter zementgebundener Stoffe, die aber gleichzeitig die größte Bedeutung hat, da sie der wesentliche Träger der Festigkeit ist. Daneben können weitere amorphe Stoffe in zementgebundenen Werkstoffen enthalten sein (Puzzolane, latent hydraulische Stoffe, Glasphase). Die C-S-H-Phase kann beispielsweise aus den Veränderungen der kristallinen Phasen rückgerechnet werden, was aber nur in vergleichsweise einfachen Systemen möglich ist, deren unhydratisierter Ausgangszustand außerdem genau bekannt ist. Die gut für die Quantifizierung von Portlandit sowie einiger AFm- und AFt-Phasen einsetzbare Thermoanalyse hilft nur bedingt weiter, da sich die Entwässerung der C-S-H-Phase über einen sehr großen Temperaturbereich erstreckt, der Wassergehalt der C-S-H-Phase sehr variabel ist und von der Umgebungsfeuchte abhängt.

Die C-S-H-Phase hat außerdem ein variables CaO/SiO_2-Verhältnis. Es existieren verschiedene thermodynamische Mischphasenmodelle, beispielsweise das Modell von Kulik & Kersten [3] und Kulik [4]. Neuere Ergebnisse zur Struktur von C-S-H wurden von Richardson [5] und Battocchio et al. [6] veröffentlicht. Die C-S-H-Phase besteht aus kurzen Dreier-Einfachketten aus SiO_4-Tetraedern. Dabei sind Kettenlängen von 2, 5, 8, 11,… (3n-1) energetisch bevorzugt. Ein geringer Teil des Siliziums kann durch Aluminium ersetzt sein mit einem entsprechenden Ladungsausgleich in der Struktur [7]. Das Aluminium kann nur die Brückentetraeder in der Dreier-Einfachkettenstruktur ersetzen [8]. Die Untersuchung der Tetraederverknüpfung erfolgte bisher hauptsächlich mittels Festkörper-NMR. Festkörper-NMR ist eine sehr aufwändige und teure Analysenmethode.

In C-S-H treten Q^1- und Q^2-Struktureinheiten auf [9, 10, 11], während die Ausgangsprodukte C_2S und C_3S Inselsilikate sind, mit Q^0-Struktureinheiten. Diese Notation nach Engelhardt und Michel [12] kennzeichnet SiO_4-Tetraeder, die über einen Sauerstoff (Q^1) oder zwei Sauerstoffe (Q^2) mit anderen SiO_4-Tetraedern verknüpft sind, bzw. nicht mit anderen SiO_4-Tetraedern verknüpft sind (Q^0). Aufgrund der Struktur der Dreier-Einfachkette sind die Q^2-Struktureinheiten nicht alle gleich.

Diese kurzen C-S-H Ketten bilden strukturierte Agglomerate auf der Nanoebene (s. Abb. 1). Diese Agglomerate sind bis zu mikrometergroße Strukturen, die mit elektronenmikroskopischen Methoden abgebildet werden können und unser visuelles Bild von C-S-H prägen (s. Abb. 2).

Abb. 1: Struktur der C-S-H Phase nach dem Kolloid-Modell II nach Jennings [13] aus Goedeke [14]

Abb. 2: ESEM Aufnahme von C-S-H. Aufnahme: B. Möser, Weimar.

2. Infrarotspektroskopie

Neben der Röntgendiffraktometrie, der Thermoanalyse, der Kalorimetrie und der NMR-Spektroskopie spielt die Infrarotspektroskopie seit langer Zeit eine gewisse Rolle bei

der Analyse zementgebundener Stoffe. Schon 1959 untersuchte beispielsweise Hunt [15] IR-Spektren von Zement-Hydratationsprodukten und Pöllmann dokumentierte 1984 röntgenographische, thermoanalytische und IR-spektroskopische Daten zahlreicher AFm- und AFt-Phasen [16].

„Infrarotstrahlung führt unter bestimmten Bedingungen auf der atomaren Ebene zur Anregung von Schwingungen oder Rotationen. Dabei wird Strahlung bei für einzelne funktionelle Gruppen charakteristischen Wellenlängen absorbiert. Diese können mit Hilfe der Infrarotspektroskopie identifiziert werden. Im IR-Spektrum wird die Absorption oder die Transmission als Funktion der Energie dargestellt. Als Energieeinheit wird dabei in der IR-Spektroskopie in der Regel die sogenannte Wellenzahl verwendet, der Kehrwert der Wellenlänge.

Besonders charakteristisch ist dabei der Wellenzahlbereich von 4000 bis 400 cm^{-1}, wie er von klassischen IR-Spektrometern abgedeckt wird (mittleres Infrarot, MIR). Spektren im nahen Infrarot (NIR) mit dem Wellenzahlenbereich von 12500 bis 4000 cm^{-1} sind weniger charakteristisch. Es werden im Wesentlichen Oberschwingungen des mittleren Infrarot erfasst. Die Messung von NIR-Spektren erlaubt jedoch unter Anwendung statistischer Methoden eine sehr schnelle berührungslose Materialidentifizierung im diffus reflektierten Licht. Die Absorption im fernen Infrarot (FIR) im Wellenzahlenbereich von 400 bis 10 cm^{-1} ist für die Baustoffanalytik weniger relevant, da überwiegend nur Rotationen von Molekülen angeregt werden.“ [17] Damit eine Bewegung ein Signal erzeugt, das mittels Infrarotspektroskopie sichtbar ist, ist eine Änderung des Dipolmomentes notwendig. Die Anregungsenergie hängt von der Masse, Anordnung und Bindungsstärke zwischen den Atomen ab.

Im Gegensatz zu einigen der oben erwähnten Methoden ist die Infrarotspektroskopie bei mineralischen Baustoffen in der Vergangenheit fast ausschließlich als qualitative Methode eingesetzt worden, z.B. für die Identifizierung von Inhaltsstoffen einer Probe oder die Identitätsprüfung. Quantitatives Arbeiten beschränkte sich häufig auf die Bestimmung von Mischungsverhältnissen mehrkomponentiger Baustoffe, wenn die Komponenten charakteristische Banden aufweisen. Diese i.W. qualitative Nutzung der Methode ist sicherlich auch auf die folgenden Punkte zurückzuführen, die für IR-Spektren zementärer Stoffe charakteristisch sind:

- Die IR-Spektren sind vergleichsweise kompliziert mit zahlreichen Überlappungen von häufig breiten Banden
- Die Interpretation der IR Spektren ist nicht einfach und erfordert häufig die vergleichende Heranziehung von Spektren ähnlich aufgebauter Substanzen, mit einer vergleichenden Analyse der Spektren, Zusammensetzung und Struktur
- Die bisherige Standardmethode für die Analyse von Festkörpern, die KBr-Methode, ist aufgrund von Korngrößen- und Streueffekten für quantitatives Arbeiten nicht optimal

Eingesetzt wurden bzw. werden [18]:

- „Transmissionsmessungen, bei denen die Probe entweder direkt durchstrahlt wird (z.B. Folien), auf einen Träger aufgebracht und ggf. eingedampft wird, in eine Küvette eingebracht wird (Flüssigkeiten, Gase) oder in verdünnter Form mit KBr in eine Tablette gepresst wird. Nicht alle Proben sind durchstrahlbar.
- Diffuse Reflexion, für die Feststoffanalyse, schwierig quantitativ auszuwerten, große Streueffekte, wurde trotzdem für die Zementphasenanalyse eingesetzt.“ [19]
- „Abgeschwächte Totalreflexion (ATR). Messung von Flüssigkeiten, Feststoffpulvern sowie Feststoffen die mechanisch an das Reflexionselement angepresst werden können. Die evaneszente Welle dringt wenige Mikrometer tief in die Probe ein und unterliegt der Absorption. Es treten kaum Streueffekte auf. Die Technik hat die Analyse von Feststoffproben wesentlich erleichtert und hat die KBr-Methode weitgehend verdrängt.
- IR-Mikroskopie, ortsauflösend.

Die Probenvorbereitung kann verschiedene Punkte umfassen:

- Extraktion, z.B. des organischen Anteils vergüteter Mörtel
- Trennen gefüllter Dispersionen durch Zentrifugieren
- Pyrolyse, wenn deren Produkte sich besser untersuchen lassen
- Mahlung von Feststoffen für die KBr- oder ATR-Technik“

Wie bei Transmissionsmessungen gilt auch bei der ATR-Technik das Lambert-Beersche-Gesetz, das für die quantitative Analyse herangezogen werden kann [20, 21]:

$$A = -\ln (T/I_0) = c \cdot \varepsilon \cdot d \qquad \text{(Gl. 1)}$$

Dabei bedeuten:

A	-	Absorbanz einer IR-Bande
T	-	transmittierte bzw. totalreflektierte (ATR) Intensität der Bande
I_0	-	Intensität des Untergrundes
c	-	Konzentration der die Bande hervorrufenden Struktureinheit
ε	-	Extinktionskoeffizient
d	-	Weglänge des Lichts durch die Probe bzw. effektive Schichtdicke (ATR)

Der Faktor $\varepsilon \cdot d$ wird durch die Kalibration bestimmt. Der lineare Zusammenhang zwischen der Absorbanz A und der Konzentration c gilt allerdings nur für nicht zu große Konzentrationen c. Die Linearitätsgrenze muss während der Kalibration untersucht werden. Die Streuung von Ergebnissen wird durch die Verwendung eines internen Standards erheblich vermindert, der bei der Kalibration und bei der Messung unbekannter Proben in gleicher Weise eingesetzt werden muss.

Um die Auswertung von Infrarotspektren zementärer Stoffe zu erleichtern wurde vom Autor eine umfangreiche Literaturauswertung durchgeführt, die unter dem folgenden Link heruntergeladen werden kann:

www.tuhh.de/bp/links-und-downloads.html

Alle eigenen Messungen erfolgten mit einem Gerät Perkin Elmer spectrum two mit universal single ATR. Das Diamant ATR hat eine Messfläche von 4 mm^2. Damit eine ausreichende Messstatistik erreicht wird (einige tausend Partikel direkt auf dem Diamant) ist es in diesem Fall notwendig alle Bestandteile der Messprobe auf eine Korngröße unter 40 Mikrometer aufzumahlen. Im Rahmen der selbst durchgeführten Messungen wurde durch zwischengeschaltete Siebung sichergestellt, dass in der Regel Korngrößen kleiner 32 Mikrometer vorlagen. Einen direkten Korngrößeneinfluss auf das ATR Spektrum konnte auch bei deutlich feinerer Aufmahlung nicht festgestellt werden. Lediglich der Wassergehalt der sehr feinen Aufmahlungen nahm zu. Solange Proben nicht mehr als 10 Minuten am Stück in einer Planetenmühle vermahlen wurden, konnte kein Einfluss der Mahlintensität auf die IR-Banden der C-S-H-Phase festgestellt werden. Die Messergebnisse wurden erzielt unter Verwendung des internen Standards rotes Blutlaugensalz (40 M.-% Standard und 60 M.-% Probe). Aufgrund der geringen notwendigen Probenmengen ist die Messunsicherheit der Einwaagen zu betrachten. Das Mischen von Probe und Standard hat aufgrund der notwendigen Homogenität in Flüssigkeit zu erfolgen.

3. Ergebnisse zur Zementhydratation

Aus der oben beschriebenen Literaturauswertung geht hervor, dass C-S-H im IR-Spektrum insbesondere charakterisiert ist durch die Si-O Streckschwingung der Q^2-Einheiten bei ca. 970 cm^{-1} und die Si-O Streckschwingung der Q^1 -Einheiten bei ca. 810 cm^{-1}. Diese Beobachtung konnte durch eigene Analysen hydratisierender Zementleime mittels ATR-FTIR bestätigt werden, wenn auch bei etwas anderen Wellenzahlen.

Eine kürzlich veröffentlichte Interpretation einer Bande während der Alithydratation bei 1010 cm^{-1} als Q^1-Signal [22] muss als unsicher bezeichnet werden. Diese Bande ist typisch für Wasserglas. Darin liegen je nach Zusammensetzung gelöste Q^0- bis Q^4-Einheiten vor. Diese bilden ein stabiles Sol, das von Gelzustand (Zementgel, Netzwerk mit Feststoffcharakter trotz teilweise großen Wassergehalts) unterschieden werden muss (s. bspw. Jehn [23, S. 10]). Die 1010 cm^{-1} Bande tritt dabei unabhängig vom Polymerisationsgrad auf. [24] Das Auftreten der 1010 cm^{-1} Bande scheint deshalb ein typisches Anzeichen für gelöste Si-Spezies zu sein, wobei nicht unbedingt auf eine Q^1-Struktur zurückgeschlossen werden kann.

Aus den Intensitätsverhältnissen der Signale, die von den Q^x-Einheiten herrühren, lassen sich eine Reihe von Parametern bestimmen, z.B. die mittlere Kettenlänge der entstandenen C-S-H-Phase. Wenn die C-S-H-Phase keine Fremdatome enthält, z.B. Alkalien oder Aluminium, ist das Verhältnis C/S direkt verknüpft mit der Kettenlänge und damit mit dem Konzentrationsverhältnis von Q^1- und Q^2-Einheiten. Bei der

Hydratation von Calciumsilikaten mit großem C/S-Verhältnis entstehendes, auf der Nanoebene intensiv mit C-S-H verwachsenes und nicht röntgenographisch nachweisbares $Ca(OH)_2$ kann wahrscheinlich ebenfalls IR-spektroskopisch detektiert werden [9].

Analysiert man IR-Spektren hydratisierender Zementleime kann man typischerweise die folgenden Prozesse bzw. Substanzen erkennen:

- Zeitabhängige Abnahme des freien Wassers anhand der Bande der O-H Streckschwingung im H_2O bei ca. 3330 cm^{-1}, der O-H Beugeschwingung bei ca. 2100 cm^{-1} sowie der O-H Beugeschwingung bei 1640 cm^{-1}
- Intensitätsverringerung der Banden, die von den Zementmineralen hervorgerufen werden (bei ca. 505, 596, 616, 670, 840 und 913 cm^{-1})
- Neubildung von C-S-H, erkennbar an der Bande der Si-O Streckschwingung der Q^1-Einheit und der Bande der Si-O Streckschwingung der Q^2-Einheit
- Neubildung von Calciumhydroxid, erkennbar anhand der scharfen Bande der O-H Streckschwingung bei ca. 3640 cm^{-1}, bei genauer Betrachtung tritt eine kleine, aber signifikante Verschiebung dieser Bande bei fortlaufenden Hydratation auf, was eine Strukturveränderung des Calciumhydroxids anzeigt
- Carbonate, erkennbar an der C-O Streckschwingung bei 1420 cm^{-1}, der C-O Beugeschwingung bei ca. 870 cm^{-1} und der Beugeschwingung bei ca. 710 cm^{-1}
- Es gibt eine Reihe von IR-Banden, die vom Sulfatträger bzw. den daraus entstehenden AFm- und AFt-Phasen herrühren, sich bei CEM I und CEM III teilweise deutlich unterschiedlich entwickeln und zurzeit nicht vollständig erklärt werden können – es würde sich lohnen diese IR-Banden intensiver zu untersuchen

Im Folgenden wendet sich der Beitrag intensiver den Banden der C-S-H-Phase zu. Alle Analysen wurden mittels ATR-Infrarotspektroskopie erstellt. Gezeigt werden Absorbanzspektren nach ATR-Korrektur und Abzug des Untergrundes.

Abb. 3 zeigt das IR-Spektrum von vollständig hydratisiertem aktiviertem Alit. Die Probe wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Neubauer in Erlangen hergestellt, mit dem der Autor in einem gemeinsamen DFG-Projekt zusammenarbeitet.

Das Spektrum zeigt ein undeutlich als Doppelpeak ausgeprägtes Signal bei 799 und 826 cm^{-1} das von der Si-O Streckschwingung der Q^1-Einheit im C-S-H herrührt. Das Signal bei 866 cm^{-1} ist ein Carbonatpeak, der bei Messung an Luft nicht ganz vermieden werden kann. Das deutlich als Doppelpeak ausgeprägte Signal bei 958 und 990 cm^{-1} rührt von der Si-O Streckschwingung der Q^2-Einheit im C-S-H her. Ein Signal der Q^0-Gruppe des Alits kann in der Probe nicht mehr vorhanden sein, da sie vollständig hydratisiert war, wie in Erlangen röntgenographisch nachgewiesen wurde.

Eine Verbindung zwischen der Bande um 960 cm^{-1} und der Q^1-Struktureinheit im C-S-H besteht nicht. Dies konnte durch Untersuchungen an einem hydratisierenden kommerziellen Zement im Rahmen der Masterarbeit von F. Ditz an der TU Hamburg

nachgewiesen werden. Abb. 4 zeigt zunächst einen Ausschnitt aus dem Spektrum des Zementleims (CEM I, w/z=0,27) direkt nach dem Anmischen. Neben dem hier nicht relevanten Carbonatpeak bei 874 cm^{-1} sind die Banden des unhydratisierten Zements bei 840 und 919 cm^{-1} erkennbar sowie auch bereits Anzeichen für ein Q^1-Signal bei 816 cm^{-1}. Im trockenen Zement ist diese Bande nicht erkennbar. Es scheint also so, dass die ersten Dimere sehr schnell entstehen.

Abb. 3: ATR-IR-Spektrum eines vollständig hydratisierten Alits (Herstellung Universität Erlangen-Nürnberg) im Bereich zwischen 750 und 1200 cm^{-1}.

Abb. 4: ATR-IR-Spektrum eines kommerziellen Zementleims (CEM I, w/z=0,27) (Herstellung und Messung F. Ditz, Masterarbeit TU Hamburg) direkt nach dem Anmischen im Bereich zwischen 740 und 1050 cm^{-1}.

Bei der Messung nach einem Tag (Abb. 5) ist dann auch eine Bande bei 943 und eine Bande bei 1003 cm^{-1} nachweisbar, die bereits aus Abbildung 3 bekannt sind und der Q^2-Struktureinheit zuzuordnen sind. Bei der Messung zuvor, 8 Stunden nach dem Anmischen, waren diese Banden noch nicht zu beobachten. Dies zeigt zum einen, dass der Peak um 950 cm^{-1} eindeutig der Q^2-Struktureinheit in C-S-H zuzuordnen ist. Die Messungen zeigen weiterhin, dass das Erstarren weder der erstmaligen Bildung von Dimeren (Q^1), noch der erstmaligen Bildung von Q^2-Struktureinheiten zugeordnet werden kann, da kein zeitlicher Zusammenhang hergestellt werden kann. Allerdings ist klar, dass die Q^1-Struktureinheiten wie zu erwarten deutlich früher entstehen als die Q^2-Struktureinheiten. Das Spektrum zeigt außerdem die Banden des unhydratisierten Zements bei 842 und 893 cm^{-1} sowie die Carbonatbande bei 874 cm^{-1}.

Abb. 5: ATR-IR-Spektrum eines kommerziellen Zementleims (CEM I, w/z=0,27) (Herstellung und Messung F. Ditz, Masterarbeit TU Hamburg) 1 Tag nach dem Anmischen im Bereich zwischen 690 und 1060 cm^{-1}.

Gallucci et al. [25] nennen bei Raumtemperatur und einem vergleichsweise niedrigem Hydratationsgrad von 60 % eine mittlere Kettenlänge von ca. 3,3, gemessen über das Intensitätsverhältnis im NMR Experiment. Nach Richardson [5] werden auch Werte um 20 erreicht (bei höheren Hydratationstemperaturen). Eigene Untersuchungen mittels Infrarotspektroskopie ergeben bei gut hydratisierten Zementsteinen eine Kettenlänge im Bereich von 5 bis 10 bei Raumtemperatur.

Eine Schweretrennung mit Diiodmethan/Aceton-Gemisch, Dichte 2,4 g/cm^3 hat keinen Einfluss auf die C-S-H-Banden. Es ist also möglich Gesteinskörnung, deren Dichte größer ist als 2,4 g/cm^3 durch Schweretrennung aus Proben für die Infrarotspektroskopie zu entfernen. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für die Analyse realer Baustoffproben, da eine Reihe von Mineralen im IR-Spektrum eine Überlappung mit den interessierenden Banden des Zementsteins erzeugen. Die Signale von Quarz und Calcit lassen sich jedoch gut softwaremäßig abtrennen. Für

Laborzwecke lassen sich also durchaus Beton- und Mörtelproben herstellen, bei deren Untersuchung keine Abtrennung der Gesteinskörnung notwendig ist.

In Zusammenarbeit mit Prof. Jürgen Neubauer entwickelt der Autor eine Methode zur quantitativen Analyse von C-S-H mit Hilfe der ATR-Infrarotspektroskopie. Die Analyse beruht auf einer Quantifizierung der Q^1- und Q^2-Struktureinheiten in C-S-H. Die Kalibrierung erfolgt mit Hilfe von Mineralen, die Silizium ausschließlich in Form von Q^1- bzw. Q^2-Struktureinheiten enthalten.

Die Kalibrierung im Hinblick auf Q^1 erfolgte mit Hilfe von synthetischem Akermanit $Ca_2Mg[Si_2O_7]$ und Gehlenit $Ca_2(Al,Mg)[(Al,Si)SiO_7]$, die beide in der Arbeitsgruppe von Prof. Neubauer in Erlangen hergestellt wurden. Akermanit ist für die Kalibrierung gut geeignet, Gehlenit weniger, da das Spektrum deutlich komplexer ist und die Zusammensetzung nicht so exakt definiert ist wie beim Akermanit.

Die Kalibrierung im Hinblick auf Q^2 erfolgte mit Hilfe von natürlichem Wollastonit $Ca_3[Si_3O_9]$, Cordierit $Mg_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$ und Beryll $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$. Cordierit und Wollastonit sind als Kalibriersubstanzen gut einsetzbar, wobei der Cordierit eine kompliziertere Kristallstruktur hat als der Wollastonit, sich das Spektrum jedoch besser fitten lässt. Beryll ist aufgrund der großen Härte als Kalibriersubstanz weniger gut geeignet.

Die Zusammensetzung der verwendeten Kalibriersubstanzen wurde phasen- und elementanalytisch untersucht und die genaue Konzentration des Si in den Q^1- bzw. Q^2-Struktureinheiten ermittelt. Mit den Kalibriersubstanzen wurden zusammen mit verschiedenen baupraktischen Komponenten wie Flugasche, Quartz, unhydratisiertem Zement, Hüttensandmehl, Silikastaub, Weißkalkhydrat, Kalksteinmehl, Verdünnungsreihen gefahren und diese analysiert. Es zeigte sich, dass die Kalibrierkurven zumindest bis ca. 50 M.-% linear verlaufen und sich bei Verwendung verschiedener Kalibriersubstanzen eine sehr ähnliche Kalibrierfunktion ergibt. Damit wird in absehbarer Zeit eine Methode zur Analyse der C-S-H Phase zur Verfügung stehen, die auch an realen Baustoffproben einsetzbar ist, und auf der vergleichsweise preisgünstigen Infrarotspektroskopie beruht.

Die wesentlichen Schritte für die quantitative Analyse von C-S-H mittels Infrarotspektroskopie sind:

1: Qualitative Phasenanalyse der Probe (Polarisationsmikroskopie und XRD) - es ist notwendig zu wissen, was sonst noch in der Probe ist

2: Brechen, Mahlen, Trocknen und Vorlagerung – aus Gründen der Messstatistik ist es notwendig eine geräteabhängige Korngröße zu unterschreiten

3: Abtrennung von Gesteinskörnungen, die andere Minerale als Quarz oder Carbonate enthalten – um schwierige Peaküberlagerungen zu vermeiden

4: Herstellung des internen Standards – wiederum aus Gründen der Messstatistik mit einer geräteabhängigen maximalen Korngröße

5: Mischen von Probe und internem Standard – in Flüssigkeit, da ansonsten nur schwer eine homogene Verteilung erreichbar ist

6: Messung des ATR-Infrarotspektrums

7: Umwandlung in eine Absorbanzdarstellung und ATR-Korrektur

8: Ggf. Elimination von Störbanden durch Differenzbildung

9: Ermittlung der Absorbanz der Q^1- und Q^2- Banden sowie der Banden des internen Standards z.B. mit dem Programm Peak Fit, dabei Abtrennung restlicher Störbanden

10: Ermittlung der relativen Absorbanz der Q^2- und der Q^1-Banden, bezogen auf die Absorbanz des inneren Standards

11: Ermittlung der Konzentration der Q^2-Struktureinheit und der Q^1-Struktureinheit in C-S-H mit Hilfe von Kalibrierkurven

4. Zusammenfassung

ATR-Infrarotspektroskopie ist eine sehr leistungsfähige Methode zur Phasenanalyse in zementären Baustoffe, deren Potential bislang nicht vollständig ausgeschöpft wurde. Mit Infrarotspektroskopie sind auch amorphe Phasen, wie die C-S-H Phase qualitativ und, beim Vorhandensein einer entsprechenden Kalibrierung, auch quantitativ anhand der Banden der Q^1- und Q^2-Struktureinheiten analysierbar. Damit ist ein detailierter Einblick in die Entstehung und die Entwicklung der C-S-H Phase möglich. Weitere Ergebnisse sind bei einer intensiveren Nutzung der Methodik zu erwarten.

Danksagung

Die gemeinsame Forschungsarbeit mit Prof. Neubauer (Erlangen) wird von der Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert (Geschäftszeichen SCHM 1473/26-1 und NE 813/4-1).

Literatur

[1] Arbeitskreis Rietveldanalyse der GDCH Fachgruppe Bauchemie: *Tätigkeitsbericht*

[2] Bergold, S.T.; Goetz-Neunhoeffer, F.; Neubauer, J.: *Quantitative analysis of C–S–H in hydrating alite pastes by in-situ XRD*, Cem. Concr. Res. 53 (2013), S. 119-126

[3] Kulik, D.A.; Kersten, M.: *Aqueous solubility diagrams for cementitious waste stabilization systems: II, end-member stoichiometries of ideal calcium silicate hydrate solid solutions*, Journal of the American Ceramic Society 84 (2001) 12, S. 3017–3026

[4] Kulik, D.A.: *Improving the structural consistency of C-S-H solid solution thermodynamic models*, Cement and Concrete Research 41 (2011), S. 477-495

[5] Richardson, I.G.: *The calcium silicate hydrates*, Cem. Concr. Res. 38 (2008), S. 137-158

[6] Battocchio, F.; Monteiro, P.J.M.; Wenk, H.-R.: *Rietveld refinement of the structures of 1.0 C-S-H and 1.5 C-S-H*, Cem. Concr. Res. 42 (2012), S. 1534-1548

[7] Justnes, J.; Andersen, M.D.; Jakobsen, H.J.: *Application of solid state Nuclear Magnetic Resonance (NMR) in studies of Portland cement-based materials*, ZKG International 60 (2007), S. 70-83

[8] Richardson, I.G.: *The nature of C-S-H in hardened cements*, Cement and Concrete Research 29 (1999), S. 1131-1147

[9] Yu, P.; Kirkpatrick, R.J.; Poe, B.; McMillan, P.F.; Cong, X.: *Structure of calcium silicate hydrate (C–S–H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy*, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999), S. 742-748

[10] Thomas, S., Meise-Gresch, K., Müller-Warmuth, W., Odler, I.: *MAS NMR studies of partially carbonated portland cement and tricalcium silicate pastes*, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993), S. 1998–2004

[11] Taylor, H.F.W.: *Cement Chemistry* 2nd ed., Thomas Telford London, 1997

[12] Engelhardt, G.; Michel, D.: *High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*, Wiley, 1987

[13] Jennings, H. M.: *Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II*, Cement and Concrete Research 38 (2008) 3, S. 275–289.

[14] Goedeke, H.: *Lösender Angriff auf zementgebundene Baustoffe – Veränderungen der Porenstruktur und Folgen für Transport- und Korrosionsprozesse*, Dissertation TU Hamburg-Harburg, 2018

[15] Hunt, C.M.: *The infrared absorption spectra of some silicates, aluminates, and other compounds of interest in portland cement chemistry*, Dissertation University of Maryland, 1959

[16] Pöllmann, H.: *Die Kristallchemie der Neubildungen bei Einwirkung von Schadstoffen auf hydraulische Bindemittel*, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, 1984

[17] Schmidt-Döhl, F.: *Materialprüfung im Bauwesen,* IRB-Verlag Stuttgart, 2013

[18] Schmidt-Döhl, F.: *Infrarotspektroskopie zementärer Materialien*. GDCH Tagung Bauchemie, 18.-20.9.2017, Weimar, GDCH Monographie 52 (2017), S. 32-35

[19] Hughes, T.L.; Methven, C.M.; Jones, T.G.J.; Pelham, S.E.; Fletcher, P.; Hall, C.: *Determining Cement Composition by Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Advanced Cement Based Materials 2 (1995), S. 91-104

[20] Mirabella, F.M. (ed.): *Internal reflection spectroscopy – theory and applications*, Mercel Dekker, New York, 1993

[21] Milosevic, M: *Internal reflection and ATR-spectroscopy*, Wiley, Hoboken, 2012

[22] Lindén, M.; Higl, J.: *Investigation of alite hydration using in-situ ATR-FTIR spectroscopy*, 2. Int. Conf. on Construction Chemistry, München, 10-12.10.2016, GDCH-Monographie 50, S. 165-168, 2016

[23] Jehn, C.: *Transportprozesse und chemische Reaktionen in silikatischen Gesteinskörnern*, Dissertation, TU Hamburg-Harburg, 2015

[24] Yuan, M.; Lu, J.; Kong, G.; Che, C.: *Effect of silicate anion distribution in sodium silicate solution on silicate conversion coatings of hot-dip galvanized steels*, Surface & Coatings Technology 205 (2011), S. 4466–4470

[25] Gallucci, E.; Zhang, X.; Scrivener, K.L.: *Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H)*, Cem. Concr. Res. 53 (2013), S. 185-195

Ansprechpartner:

Prof. Dr.-Ing. Frank Schmidt-Döhl schmidt-doehl@tuhh.de
Technische Universität Hamburg
Eißendorfer Straße 42

21073 Hamburg

Donald J. Janssen[1], Robert G. Shogren[2], Julie M. Vandenbossche[3]

Concrete Recycling - Where we are and where we still need to go

1. Introduction

The concrete industry produces waste materials in practically all of its phases: cement production, concrete production, construction, rehabilitation and demolition at the end of the life of a concrete structure. These sources of waste products will be discussed in the following sections. In order to add some perspective, waste products will be quantified, based on the amounts produced from the replacement of a single lane of a 10-km long, 3.5-m wide and 0.25-m thick concrete pavement. The total amount of portland cement concrete needed for this project would be about 8,750 cubic meters. The example concrete mixture proportions shown in Table 1 will also be used to provide relative quantities of waste materials.

2. Sources and Types of Waste Products

Portland cement concrete is one of the most environmentally friendly construction material available. Still, there are waste products from all major aspects of producing a concrete structure. These include production of the initial materials, the construction process, rehabilitation and end-of-life demolition. The major waste materials and their sources are described in the following sections.

2.1 Cement Production

Portland cement has been an important building material since the time of the ancient Romans, and though the process has been refined the basics are the same. A mixture of limestone and some source of silicate (typically clay or shale) is heated to approximately 1,450°C. This produces cement clinker, which is then ground with a small amount of gypsum to produce portland cement. (Taylor 1997, Ch. 3)

2.1.1 Carbon Dioxide (CO_2)

The necessary heating process normally uses some form of carbon-based fuel, and even in the most efficient cement production facilities, this process results in 400 to 450 g. of CO_2 per kg of cement clinker. In addition, part of the process for producing portland cement involves the conversion of limestone ($CaCO_3$) to calcium oxide (CaO). This produces approximately 785 g of CO_2 for every kg of CaO. A kg of portland cement with 64% CaO (Lafarge 2018) would therefore produce 525 g CO_2 from the limestone conversion for every kg of cement produced. The total CO_2 per kg cement would be about 925 g, depending on the level of process addition (ASTM C465) used in the cement production. For the example highway paving project described

[1] Associate Professor, Emeritus, University of Washington

[2] Technical Director, Lafarge North America

[3] Associate Professor, University of Pittsburgh

previously, a total of 2,025 metric tons of CO_2 would be produced just by the cement production needed to produce the necessary concrete.

Tab.1:
Example Concrete Proportions

Material	kg per cubic meter	Metric tons for Example Project
Portland cement	250	2,188
SCM (Sup. Cem. Mat.)	85	744
Water	145	1,269
Coarse aggregate (4-22 mm)	1,160	10,150
Fine aggregate (< 4 mm)	650	5,688

2.1.2 Cement Kiln Dust (CKD)

Modern clean air standards have resulted in the collection of CKD, a major byproduct of cement production. CKD typically contains more alkalis than the cement from which it is a byproduct and also often contains chlorides. Actual amounts can vary widely, and depend on the raw materials used at the cement plant. Table 2 gives the alkalinity (Na_2O-equivalent) and chloride ion levels for CKD from two different Lafarge cement kilns in Canada. AASHTO M 85, a specification used by many highway agencies in the U.S., limits the amount of alkali in cement that could be used with potentially alkali-reactive aggregates to 0.6% and ACI 318, Table 19.3.2.1, limits the amount of chlorides (Cl^-) in a concrete mixture to 0.06% of the mass of cement for prestressed concrete. This means that in at least some cases, CKD would be a waste product. While the amount of CKD produced per metric ton of cement may vary, a typical value is about 50 kg. This results in about 110 metric tons of CKD produced as a byproduct from the cement production for the 10 km paving project.

Tab.2:
Alkalinity and Chloride Ion Content for Two Different CKD's

Source Cement Kiln	Na_2O-equivalent, %	Chloride ion content, %
Lafarge Richmond BHD East, British Columbia	0.37	0.024
Lafarge Exshaw, Alberta	0.75	0.138

2.2 Concrete Construction

Concrete construction produces a variety of primarily water-based waste products, from the fines and unhydrated cement slurry produced when ready-mix concrete trucks are washed out between loads, to solutions containing both hydrated and unhydrated cement as well as ground-up aggregate particles from joint sawing operations.

2.2.1 Wash-out Water

The concept of stopping cement hydration by the use of a chemical stabilizer to permit the recycling of fresh concrete constituents is almost 30 years old. (Kinney, 1989). Modern implementation of this concept generally involves the use of a stabilizing admixture when concrete delivery trucks are washed out before being refilled with a

new concrete mixture. While the aggregates are easily extracted using a plastic concrete reclamation process, the water from the clean out/reclamation process contains hydrated and unhydrated cement particles as well as other fines and is therefore a waste product. The proposed 10-km concrete paving project would require about 8,750 cubic meters of concrete. Assuming that an average concrete truck holds about 8.5 cubic meters, this construction project would require about 1,030 truckloads of concrete. Each truck clean-out and aggregate reclamation operation produces about 375 litres of wash-out water, resulting in about 385 kilolitres total for this job. Previous work (Grimshaw, et al, 2015) measured fines contents of about 12 percent by mass in the wash-out water.

2.2.2 Saw-cut Slurry

The day after a pavement is constructed, joints need to be sawn to help prevent random cracks. If joints are sawn every 5 meters, the example paving project will yield a bit over 47 kilolitres of slurry, assuming the same 12 percent fines as above. If the joints are cut wider to allow for standard joint sealing, there will be an additional 22 kilolitres of slurry (for a total of 69 kilolitres) plus about 1,000 kg of fine concrete particles (< 2mm).

2.3 Maintenance Activities (Grooving and Diamond-Grinding Pavements)

Grooves, typically 5-10 mm deep and spaced 20-30 mm apart, are sometimes cut into concrete pavements to reduce noise. These grooves would typically be cut some time after initial construction. Also, in some cases, similar grooves are cut into young pavements instead of tining operations when placing the concrete in order to improve surface friction and reduce the potential for hydroplaning. Such an operation produces a large amount of concrete fines slurry – about 1,120 kilolitres for the example paving project. Diamond grinding to restore ride quality, while not frequently performed, would produce even greater quantities of wate materials. Quantities would vary, depending upon the amount of material that needed to be reomved. A reasonable estimate would be 2,000 kilolitres of slurry plus 230 metric tons of fine concrete particles (< 2mm).

2.4 End-of-Life Demolition/Crushing

When a concrete structure is demolished at end of the useful life, the crushing process produces material that can be used as aggregate. While it depends upon the relative strength of the mortar versus the aggregate, as well as the top sized produced in the crushing process, typically about 65% of the recycled aggregate will be coarse (> 4mm) and the rest will be fine. A small amount of dust may also be produced which could require the use of water for dust control. This would produce some additional slurry.

2.4.1 Coarse Aggregate

Assuming minimal dust production, the breaking up and crushing of the example concrete pavement would produce about 13,000 metric tons of coarse recycled concrete aggregate. Approximately 30% of this material will be mortar pieces or mortar adhered to larger aggregate pieces. These recycled concrete aggregate pieces are generally very angular, even if the original coarse aggregate was a gravel, due primarily to the adhering mortar.

2.4.2 Fine Aggregate

The breaking up and crushing of the example concrete pavement would produce about 7,000 metric tons of fine recycled concrete aggregate. This would be almost all mortar pieces, which would be quite angular and would have an absorption of 10% or higher.

2.4.3 Dust Slurry

Assuming minimal dust production (0.15%), there would be about 30 metric tons of dust produced by the crushing operation. Staying with the 12 percent solids in the slurry that was used for the washout water earlier, there would be about 250 kilolitres of dust slurry water from the crushing operation.

2.5 Summary of Concrete Industry Waste Materials

The concrete industry produces waste materials ranging from CO_2 to coarse recycled concrete aggregate. The amounts of these waste materials from the example one-lane, 10 km concrete paving project are quantified in Table 3.

Tab.3:
Summary of Waste Materials from 10 km Concrete Pavement

Material	Source	Amount
CO_2 , metric tons	Cement Production	**2,025**
CKD, metric tons	Cement Production	**110**
Fines Slurry, kilolitres	Truck Cleanout Joint Cutting Rehabilitation (grooving) Concrete Crushing TOTAL	385 69 1,121 250 **1,825**
Fine Recycled Concrete (< 4mm), metric tons	Joint cutting End of Life Demolition TOTAL	1,000 7,000 **8,000**
Coarse Recycled Concrete (> 4mm), metric tons	End of Life Demolition	**13,000**

3. Uses of Waste Materials and Limitations in their Use

3.1 Aggregates

Recycled concrete aggregates have been used for decades in new construction. As was stated earlier, recycled coarse aggregate includes a fraction of the original concrete mortar adhering to the original coarse aggregate pieces. The mortar fraction has higher absorption than the original coarse aggregate, and can break down with material handling processes. The recycled fine aggregate is, of course, almost entirely mortar. Various uses of recycled concrete aggregates along with limitations and quantities typically used are summarized below.

3.1.1 Coarse Recycled Concrete

Aggregate Base - Recycled concrete has been used to construct aggregate bases for pavements since at least the early 1980's. While such a use would be considered

"downcycling", or recycling a material into something of lower value or lower functionality, it still reduces the need for mining new aggregates. There have been some problems associated with compaction control when recycled concrete aggregate is compacted into a dense base, since some of the mortar tends to break down during compaction operations. However, the largest problem associated with recycled concrete base layers is the formation of calcite precipitates in pavement drainage systems. This precipitation has clogged filter fabrics and in some cases significantly reduced flow in drainage pipes. (Bruinsma, et al, 1997) The high pH of the water flowing out of recycled concrete bases could also cause problems in sensitive environmental areas. (Melton, 2004) Assuming an aggregate base thickness of 0.15 m, this project could use about 10,500 metric tons (if permitted) of the recycled coarse aggregate.

Coarse Aggregate in New Concrete – Coarse recycled concrete has frequently be used as partial replacement for new coarse aggregate in concrete mixtures. Workability of concrete made with recycled aggregates can be more difficult to control due to the higher absorption of the recycled concrete aggregate. Sucic and Shehata, (2017) recommend a modified batching process to accommodate the higher absorption. Concrete strengths have been generally found to be lower than control mixtures made with non-recycled aggregates, though the strength reduction can vary widely and depends upon both the percentage of recycled aggregate and the strength of the concrete used to make the recycled aggregate as well as the target strength of the new concrete. Modulus of elasticity is lower and creep and drying shrinkage are higher. (ACI 555R, 2001, Brandes and Kurama, 2018) Sucic and Shehata, (2017) attribute the higher drying shrinkage to the higher paste content, both paste in the recycled aggregate and paste in the new concrete, though Brandes and Kurama (2018) found that the effects were minimal when high quality concrete was used for the source for the recycled concrete aggregate.

Durability is often even a greater concern with respect to concrete performance than strength. Said, et al, (2017) reviewed numerous papers related to durability of concrete made with recycled concrete aggregates. For alkali-silica reactivity (ASR) of concrete made using recycled aggregates from concrete that had previously shown ASR damage, some researchers found additional reactivity which was related to the exposure of fresh fracture faces. Other researchers reported reduced ASR, presumably due to a lower total percentage of reactive particles in the recycled mortar.

Corrosion of reinforcing steel can be a problem when concrete that has been exposed to chlorides (for example, pavements that have been exposed to deicing salts) is then recycled and used for reinforced concrete. Even recycled concrete that has not been exposed to chlorides can lead to corrosion problems if the concrete carbonates more quickly. Some research in which concrete made with carbonated recycled concrete showed higher carbonation rates as well as shorter time to corrosion as compared to concrete made without recycled aggregate. Other research that used concrete only six months old for the recycled concrete source showed reduced carbonation, which was attributed to the higher alkalinity of recycled concrete aggregate as compared to the control concrete mixture. (Said, et al, 2017)

With respect to sulfate attack, Said, et al, (2017) reported results from multiple researchers that found minimal differences between concrete made with cycled concrete aggregates and control mixtures. Melton (2004) reported that agencies that

require the “sulfate soundness” testing (ASTM C88) for aggregate qualification may see misleading results because the test procedure which is meant to identify deterioration in aggregate particles could show misleading results due to the test solution causing deterioration of the adhered mortar. He recommends not using this test for recycled concrete known to be made from sound aggregate.

Most of the research related to freezing and thawing resistance reviewed by Said, et al, (2017) showed that a properly air-entrained concrete made with recycled concrete aggregates showed acceptable performance as long as the source concrete for the recycled aggregate had been properly air-entrained. Liu, et al, (2018) found, however, that the laboratory freeze-thaw performance decreased with increasing levels of replacement of regular aggregate with recycled concrete aggregate. D-cracking (aggregate-related freeze-thaw damage) is also a consideration. Reduced maximum aggregate size reduces D-cracking potential (Schwartz, 1987), so as long as the maximum aggregate size for recycled concrete aggregate is 12 mm or lower, D-cracking with recycled aggregate should not be a problem.

The percentage of coarse aggregate replaced with recycled concrete aggregate is generally limited to 20-30%, in order to reduce any negative effects on performance, (Bhasya and Bharatkumar, 2018 and Sucic and Shehata, 2017), though DIN 4224-101 permits up to 45% replacement for concrete used in dry locations where durability would not be a concern. In some instances, paving operations in the U.S, have used up to 100% recycled coarse aggregate when the original concrete source was known and of high quality. Assuming 50% of the coarse aggregate required for the example highway pavement was replaced with recycled concrete aggregate, about 5,075 metric tons of recycled concrete coarse aggregate would be used.

3.1.2 Fine Recycled Concrete

All of the above problems associated with the use of recycled coarse aggregate are made worse when fine recycle aggregates are used, due primarily to the higher mortar content and associated higher porosity. While some fine recycled aggregate could possibly be added to coarse recycled aggregate for compacted base applications, the previously-mentioned breakdown of the mortar fraction during compaction operations makes this undesirable. Much of the research involving recycled aggregates in new concrete mixtures used recycled coarse aggregate but natural (not recycled) fine aggregate due to the excessive detrimental effects when recycled fine aggregate was included. ACI 555R (2001) mentions some research with strength reductions of up to 50% when fine recycled aggregate was used, and states that the use of recycled fine aggregate in new concrete mixtures may be prohibited. Therefore, for the purpose of the quantity analysis, no recycled fine aggregate will be listed as used in either base course construction or new concrete mixtures.

3.2 Wash-out Water and Concrete Fines Slurry

Janssen and Shogren (2009) showed that the use of wash-out water from concrete production as well as slurry from pavement grinding could offset the slower rate of strength gain for mixtures containing high levels of supplementary cementitious materials (SCM’s), yielding higher 3-day compressive strengths. Follow-up work validated this and showed that fines amounts typically above the DIN EN 1008 maximum of 1% by mass of aggregate and significantly above the ASTM C1602 maximum of 5% by mass of mixing water yielded higher 3- and 28-day compressive strengths as well as set time reductions of from 6 to 12%. (Janssen, et al, 2012,

Dufalla, et al, 2014) Many modern concrete plants include water circulation systems to keep truck washout water fines in suspension so that the solutions can be easily used for mixing water. The total amount of mixing water needed for the example highway paving project is 1,269 metric tons. The DIN EN 1008 limit on solids in the mixing water would be met for the concrete mixture shown in Table 1 with wash-out water at the assumed 12% solids by mass. Assuming a wash-out water specific gravity of 1.07 would give about 1,345 kilolitres of washout plus other slurry water that could be used for the project. This is more than would actually be produced by the project unless rehabilitation operations such as grooving or diamond grinding were conducted.

3.3 CKD

Because CKD can vary significantly from cement plant to cement plant, the recycling opportunities for CKD are also highly variable. When CDK is low in alkalinity and chloride ions, it can often be blended back into the cement produced at the plant in its entirety. When alkalinity and/or chloride ion content are high, only part (or possibly even none) of the CKD can be blended back into the cement. Other uses are possible, such as blending into ground granulated blast furnace slag as a catalyst or using it to stabilize mine tailings before placing them back into no-longer operating mines. Unfortunately, these alternate uses often require considerable shipping.

For the purpose of the example paving project, it will be assumed that CKD will be blended back into the cement at a rate of 3% by mass of the cement. This would use a total of 66 metric tons for the example paving project.

3.4 CO_2

Recycling of CO_2 is very rare. While there have been initiatives such as using CO_2 to make plastic (Office of Fossil Energy, 2013) or incorporating CO_2 into the production of new fuel (Argonne, 2016), these technologies do not seem to have been adopted by cement plants. High capital costs combined with the need to enter into a new industry (making plastic at a cement plant ???) are probably the primary obstacles. Instead, most cement producers end up paying the required CO_2-related taxes and incorporate those costs into their regular costs of production. Therefore, the amount of CO_2 being recycled for the example paving project will be considered zero.

3.5 Summary of Recycling Progress

The amounts of waste products from the example highway paving project were listed in Table 3. Table 4 lists the amounts from the example project that could be recycled, both as total amounts and as a percentage of the material produced.

Tab.4:
Probable Level of Recycling of Waste Materials from 10 km Concrete Pavement

Material	Amount Recycled	Percent
CO_2 , metric tons	0	0
CKD, metric tons	66	60
Fines Slurry, kilolitres	1,345*	> 100
Fine Recycled Concrete (< 4mm), metric tons	0	0
Coarse Recycled Concrete (> 4mm), metric tons	5,075	39

* This is the amount that could be recycled, which exceeds the amount of waste fines slurry produced from this project unless rehabilitation such as grooving to reduce noise is conducted.

4. Future Work

Table 4 indicates that work is still needed. Possible areas to be addressed are discussed below.

4.1 Aggregate

Aggregate Base – The use of recycled concrete in highway bases is not likely to be a major consumer of recycled concrete aggregate due to the previously-mentioned limitations related to clogging of pavement drains and high pH of effluent water. However, there are many opportunities to use recycled concrete aggregate bases in applications where drainage is not an issue. These include bases under buildings and small paving projects that do not include drainage systems. Educational outreach to architects, engineers and contractors may be needed to encourage these uses. Government incentives should also be considered. Without outreach and incentives, situations like that in Seattle where recycled aggregate from the demolition of a sports facility (the Kingdome) in the year 2000 still sits in stockpiles. More concrete being recycled into aggregate bases means less need to mine new aggregates.

Coarse Aggregate in New Concrete – Much of the research related to using recycled concrete aggregate has relied on separate, known recycled concrete sources, carefully obtained in order to provide high quality materials. Unfortunately, this often does not resemble concrete recycling at a commercial scale. Concrete sources are often mixed: 70 MPa concrete from high-strength columns could be mixed with 25 MPa concrete from slabs-on-grade, air-entrained concrete from pavements exposed to de-icing salts could be mixed with either the high-strength or low-strength concrete mentioned above, and non-concrete debris such as bricks, asphalt concrete or even dirt could be included. The concrete recycler may not even know the specific source of the material being brought in for recycling.

Recycling concrete from durable pavements back into pavement concrete is probably the most straightforward concrete recycling option. The quantity would be large enough that a single source could be used. Durability and strength requirements would be met based on the source of the concrete. And the concrete paving industry is generally a large, separate industry that could handle its own stockpiles of recycled materials. The asphalt paving industry has been doing that for decades.

Recycling concrete for other uses such as structural applications is much more difficult. DIN 4226-101 categorizes recycled concrete into four classes, based primarily on the

amount and type of contaminants. The first two categories are for use in concrete, and the third and fourth categories are for other uses such as aggregate bases. Also, the categories do not really consider the quality of the concrete, which has previously been stated as being quite important. Most concrete producers would have space for at most one additional aggregate stockpile, and therefore the recycled concrete aggregate would need to be something that could be used in multiple mixtures. The recycled concrete aggregate would need to be used in concrete that had reasonable design strengths and would also have to be appropriate for any necessary durability requirements. A more performance-related classification system is needed, and that system would have to rely on tests that could be easily conducted when a new batch of recycled concrete aggregate was ready for delivery. Waiting for 28-day strength tests would not be reasonable. The following classification procedures are suggested, subject to research and full-scale testing for verification.
Strength - ASTM C1747 uses the Los Angeles Machine (ASTM C131) to evaluate the degradation resistance of pervious concrete. This process has been reported to be quite successful in evaluating pervious concrete mixtures. (Rodin, et al, 2018). A variation of ASTM C131 should be investigated to determine its potential for evaluating the integrity of recycled concrete aggregate. It is assumed that recycled concrete aggregate produced from low-strength concrete and/or containing high percentages of mortar would show higher mass-loss values in this test, providing a relatively easy way to classify recycled concrete aggregates for use in high-strength versus low-strength applications.

Corrosion Resistance – Potential corrosion and the chloride ion content of recycled concrete aggregate is probably the greatest durability concern for most structural concrete. Testing for chloride content with a procedure such as ASTM C1218 could be used as a screening procedure for potential recycled concrete aggregates.

Alkali-Silica Reactivity – Reliable, fast tests for ASR susceptibility do not exist. Therefore, when ASR could be a concern, the percentage of recycled aggregate should be minimized (possibly to 20% maximum), and low-alkali cement along with other mitigation methods such as the use of Class F flyash should be required.

Freezing and Thawing – It would be very difficult to rapidly verify that all of the source concrete in a batch of recycled coarse aggregate had been air-entrained, unless the source concrete was large enough to have been the only source for the recycled concrete aggregate (as mentioned for paving concrete, earlier). Therefore, it is unlikely that a recycled concrete aggregate stock at a concrete plant would be suitable for use in new concrete subjected to freezing and thawing due to the potential non-durability of the adhered mortar. However, Bhasya and Bharatkumar (2018) suggest a procedure consisting of heating plus mechanical treatment that removes 70 to 80% of the adhered mortar. Whether this would be economically viable at a large scale is not certain. Such treatment, however, would probably improve resistance to freezing by removing non-air-entrained mortar and also improve performance in the previously-mentioned variation of ASTM C131 which would improve a recycled aggregate's potential strength rating.

Fine Recycled Aggregate – Due to reasons already mentioned, it is unlikely that recycled fine concrete aggregate could be used to any significant extent as either compacted base layers or in new concrete mixtures. However, recycled fine aggregate

could be used as an input material in a process described in a following section for CO_2 recycling.

4.2 Water

The recycling of washout waster and other slurry waters containing concrete fines appears to be a success story in the area of recycling in the concrete industry. However, there are two potential problems. The concrete water specification in the U.S. includes an optional limit on the amount of solids in the water that is approximately half that of DIN EN 1008. Frequently, structural engineers select this optional limit without justification. Also, some research (Grimshaw, et al, 2015) has shown that water that meets the both the DIN and optional ASTM specification could produce reduced strengths when the water has a high pH but low conductivity (low dissolved ions). Higher fines content for the same water source did not produce reduced strength. Since both pH and conductivity could be measured in real time at concrete plants, work is needed to establish combinations of these values that are needed to assure adequate performance. Such work would also help remove perceived barriers to adding slurry water from processes such as pavement grooving to concrete mixtures.

4.3 CKD

The recycling of CKD is highly variable due to the variability of alkalis and chloride ions in the CKD. However, with potential uses such as soil stabilization, the stabilization of mine tailings or the use of CKD as a catalytic additive for ground granulated blast furnace slag, is likely that most CKD can find a use other than landfilling. Also, since the Din limits on chlorides in post-tensioned concrete is 0.20 (DIN EN 206-1, Table 10) as opposed to the ACI 318 limit of 0.06 (ACI 318, Table 19.3.2.1), some restrictions on reblending CKD back into cement would be lower in Europe.

4.4 CO_2

It was previously mentioned that capital expenditure (building new facilities to convert CO_2 into fuel or plastic) was unlikely at cement plants. However, if CO_2 could be converted into a product directly related to the concrete industry, there might be more motivation to add facilities at cement plants. One such process is described below.

A non-biological process has long been known to exist in nature by which CO_2 and calcium ions form calcium carbonate shells on existing particles. This is called oolite production. (Monaghan and Lytle, 1956). Blue Planet, Ltd. has patented a similar process for commercial-level conversion of CO_2 into artificial limestone aggregate. Calcium sources can include fine recycled concrete aggregate, CKD, Class C flyash and seawater. (Constantz and Bewernitz, 2016)

The 2,025 metric tons of CO_2 associated with cement production for the example paving project would require about 2,580 metric tons of CaO for complete conversion into artificial limestone. The 8,000 metric tons of recycled concrete fine aggregate produced by the example project contains about 18% CaO, based on 64% CaO in the portland and 50% CaO in the supplementary cementitious material. This yields 1,440 metric tons of CaO, or about 55% of the amount needed. Additional CaO could be sourced from excess or low-quality recycled coarse aggregate or CKD. Also, a side effect of the process is that the original rock pieces in the recycled concrete aggregate

would be “cleaned” of most of the adhering cement paste so the rock pieces could then be more easily recycled back into concrete mixtures.

5. Conclusions

The concrete industry has had some success with respect to recycling its own waste products, but also has some work to do yet. The greatest success has been the recycling of concrete fines slurries (wash-out water, etc.). Partial success has been achieved with respect to coarse recycled concrete aggregate, and this could be further improved by the development of recycled aggregate qualification specifications that were more related to concrete performance requirements. The recycling of CO_2 requires the adoption of new technology. Fortunately, at least one such technology could also take care of the recycled fine aggregate problem. As an industry, we are not completely “clean” yet, but we are getting close.

Referenced Standards and Test Procedures

AASHTO M 85, 2018, “Standard Specification for Portland Cement”, American Association of State and Highway Transportation Officials, Washington, D.C., 16 pp.

ACI 318-14, 2014, “Building Code Requirements for Structural Concrete” American Concrete Institute, ISBN 978-0-87031-930, 524 pp.

ASTM C88 – 13 “Standard Test Method for Soundness of Aggregates by Use of Sodium Sulfate or Magnesium Sulfate”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 5 pp.

ASTM C131 – 14 “Standard Test Method for Resistance to Degradation of Small-size Coarse Aggregate by Abrasion and Impact in the Los Angeles Machine”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 5 pp.

ASTM C456 - 18 “Standard Specification for Process Additions for Use in the manufacture of Hydraulic Cements”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 5 pp.

ASTM C1218 - 17 “Standard Test Method for Water Soluble Chloride in Mortar of Concrete”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 3 pp.

ASTM C1602 - 12 “Standard Specification for Mixing Water Used in the Production of Hydraulic Cement Concrete”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 5 pp.

ASTM C1747 – 13 “Standard Test Method for Determining Potential Resistance to Degradation of Pervious Concrete by Impact and Abrasion”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 4 pp.

DIN EN 206-1, 2014, “Concrete Part 1: Specification, performance, production and conformity”, German Institute for Standardization.

DIN EN 1008, 2002, “Mixing water for concrete - Specification for sampling, testing and assessing the suitability of water, including water recovered from processes in the concrete industry, as mixing water for concrete”, German Institute for Standardization.

DIN 4226-101, 2017, “Recycled aggregates for concrete in accordance with DIN EN 12620 – Part 101: Types and regulated dangerous substances”, German Institute for Standardization.

References

ACI 555R-01, 2001, “Removal and Reuse of Hardened Concrete”, Reported by ACI Committee 555, American Concrete Institute, 26 pp.

Argonne National Laboratory, 2016, “A new leaf: Scientists turn carbon dioxide back into fuel”,https://www.anl.gov/articles/new-leaf-scientists-turn-carbon-dioxide-back-fuel, accessed May 21, 2016.

Bhasya, V. and B.H. Bharatkumar, 2018, "Mechanical and Durability Properties of Concrete Produced with Treated Recycled Concrete Aggregate", ACI Materials Journal, March 2018, pp. 209-217.

Brandes, M.R. and Y.C. Kurama, 2018, "Service-Load Behavior of Precast/Prestressed Concrete Beams with Recycled Concrete Aggregates", ACI Structural Journal, May 2018, pp. 861-873.

Bruinsma, J.E., K.R. Peterson and M.B. Snyder, 1997, "Chemical Approach to Formation of Calcite Precipitate from Recycled Concrete Aggregate Base Layers", *Transportation Research Record 1577*, pp. 10-17.

Constantz, B.R. and M.A. Bewernitz, 2016, "Carbon Sequestration Methods and Systems", U.S. Patent Application Pub. No. US 2016/0082387 A1, 20 pp.

Dufalla, N., J.M. Vandenbossche and D.J. Janssen. 2014. "Guidelines for the Waste Concrete Fines-Final Repoert, National Cooperative Highway Resarch Program – Innovations Deserving Exploratory Analysis (IDEAs), Project 166, Washington, DC, October 2015, 141 pp.

Elchalakani, M. and E. Elgaali, 2012. "Sustainable Concrete made of Construction and Demolition Wastes using Recycled Waste Water in UAE", *Journal of Advanced Concrete Technology*, 10, pp110-125.

Grimshaw, L, N. Dufalla, D. Janssen and J. Vandenbossche, 2015 "Field verification - Characterizing waste concrete fines for re-use in concrete mix water", *Ibausil – 19. Internationale Baustofftagung*, Vol. 1, Paper No. HV 21, pp. 313-324.

Janssen, D.J. and R.G. Shogren, 2009, "Recycling the rest of concrete, and improving properties at the same time", *Ibausil – 17. Internationale Baustofftagung*, Paper No. 3.32, ISBN 978-3-00-027265-3, Weimar, Germany. pp. 1035-1040.

Janssen, D., N. Connolly, E. Hanson, N. Dufalla, and J. Vandenbossche. 2012. "Characterizing Recycled Concrete Fines for Re-use in Concrete Mixtures", *Ibausil – 18. Internationale Baustofftagung*, Vol. 2, Paper No. 3.29, pp. 1074-1081.

Kinney, E.D,. 1989, "Reuse of Returned Concrete by Hydration Control: Characterization of a New Concept", American Concrete Institute Special Publication 119, pp. 19-40.

Lafarge, 2018, Cement Mill Test Report # R-T1-18-05, Lafarge Cement, Richmond, British Columbia.

Liu, H., J. Yan, C. Zou and H. Wu, 2018, "Cyclic Stress-Strain Model for Air-Entrained Recycled Aggregate Concrete after Freezing and Thawing Cycles", ACI Structural Journal, May 2018, pp. 711-722.

Melton, J.S., 2004, Guidelines for Recycled Concrete Aggregate Use in the Highway Environment", American Concrete Institute Special Publication 219, pp. 47-60.

Monaghan, P.H. and M.L. Lytle, 1956, "The Origin of Calcvareous Ooliths", Journal of Sedimentary Petrology, Vol. 26, No. 2, pp 11-118.

Office of Fossil Energy, 2013 "Recycling Carbon Dioxide to Make Plastics", https://www.energy.gov/fe/articles/recycling-carbon-dioxide-make-plastics, accessed May 21, 2018.

Rodin III, H., M. Rangelov, S. Nassiri and K. Englund, 2018, "Enhancing mechanical properties of pervious concrete using carbon fiber composite reinforcement", Journal of Materials in
Civil Engineering, 30(3), 04018012,
DOI/10.1061/%28ASCE%29MT.1943-5533.0002207, 9 pp.

Schwartz, D. R., 1987, "D-Cracking of Concrete Pavements," *Synthesis of Highway Practice*, No. 134, National Cooperative Highway Research Program, National Acadamy of Science, Washington, DC.

Said, A.M., A.E. Talebi and A.C. Hagan, 2017, "Durability of Recycled Aggregate Concrete: A Review", American Concrete Institute Special Publication 314, Paper No. 11, 18 pp.

Sucic, A. and M.H. Shehata, 2017, "Characteristics of Concrete with High Volume Coarse Recycled Aggregate", American Concrete Institute Special Publication 314, Paper No. 7, 16 pp.

Taylor, H.F.W., 1997, *Cement Chemistry, 2nd Ed.*, Thomas Telford Publishing, London, 459 pp.

Acknowledgments

The authors would like to thank Markus Brunner, InformationsZentrum Beton, Dr. Brent Constantz, Blue Planet, Ltd., Dr. Katja-Dombrowski-Daube, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Dr. Somayeh Nassiri, Washington State University and Dr. Mark Snyder, Pavement Engineering and Research Consultants, LLC for their assistance and advice.

Corresponding Author:

Dr. Donald Janssen dnjan@msn.com
University of Washington
Box 352700
Seattle, WA 98195-2700

Wagner, J.-P.

Baustellenrelevante Betoneigenschaften – ein Weg zur Qualitätsverbesserung

1. Anlass

Durch die enorme Zunahme und Vielfalt an leistungsfähigen Betonausgangsstoffen und dem daraus gewachsenen Spektrum der Betonleistungsfähigkeit hat sich aus dem Low-Tech Baustoff Beton ein High-Tech Produkt entwickelt. Die Prüfbarkeit/Beherrschbarkeit dieser teils sehr sensiblen Betonzusammensetzungen hat leider mit dieser Entwicklung nicht Schritt gehalten, so dass wir heute vermehrt Probleme in der Bauausführung mit diesen sensiblen Betonzusammensetzungen feststellen müssen. Aufgrund unzureichender oder fehlender Prüfmethoden und Abnahmekriterien fehlen Steuerungs- bzw. Einflussmöglichkeiten für den Hersteller und Verwender. Typische Fallbeispiele sind in Abb.1 zu sehen, sie zeigen auf dem linken Bild einen stark sedimentierten und im rechten Bild einen stark blutenden Beton.

Abb.1: Sedimentation und Bluten von Beton

Um diesen Entwicklungen entgegen zu wirken wurden zunächst in den Gremien des DBV die verstärkt aufgetretenen Probleme analysiert. Weiterhin wurde diskutiert welche Ursachen maßgebend sind um daraus die richtigen Schlussfolgerungen für die notwendigen Veränderungen zu ziehen, mit dem Ziel zukünftig wieder eine erfolgreiche und zielorientierte Qualitätssicherung im Betonbau zu gewährleisten. Angestoßen wurde diese Entwicklung in der 54. Sitzung des Hauptausschusses Baustofftechnik des DBV am 24. November 2009 /1/, in der das Problem erstmals auf der Tagesordnung stand und diskutiert wurde.

In der Zwischenzeit sind auch vermehrt Probleme mit der Verfügbarkeit von einzelnen Ausgangsstoffen aufgetreten. Bei einem notwendigen kurzfristigen Wechsel kann es zur Verschärfung der dargestellten Probleme kommen.

Über die Entwicklungen und den augenblicklichen Stand der Arbeiten und Untersuchungen wird nachfolgend berichtet.

2. Identifikation der baustellenrelevanten Eigenschaften und Diskussion der Ausgangssituation

Im ersten Schritt wurden die aus der Sicht der Bauausführenden baustellenrelevanten Betoneigenschaften erfasst und hinsichtlich ihrer Signifikanz bewertet. Im Ergebnis wurden von

den Mitarbeitern in der Bauausführung die nachfolgend dargestellten Betoneigenschaften als die Wichtigsten für die Bauausführung eingestuft, geordnet und unterteilt nach den verschiedenen Phasen des Betons:

am Frischbeton (temperatur-und zeitabhängig)

- Entmischungsneigung/Homogenität/Pumpstabilität
- Zement-Zusatzmittel-Verträglichkeit
- Bearbeitbarkeit nicht geschalter Flächen
- Verarbeitungseigenschaften

am „jungen" Beton

- Hydratationswärmeentwicklung
- Zugfestigkeitsentwicklung

am Festbeton

- Festigkeitseigenschaften (Variation, Streuung)
- Verformungseigenschaften (E-Modul, Schwinden)
- Dauerhaftigkeit (Frost-/Tausalz-Widerstand, AKR, Chloridmigration, Karbonatisierung, chemischer Angriff, Verschleißbeanspruchung).

2.1 Frischbeton

Ein erster Ansatz zur Verbesserung der Beschreibung der Entmischungsneigung/Homogenität ist mit dem Bluteimerverfahren im DBV-Merkblatt „Besondere Verfahren zur Prüfung von Frischbeton" /2/ vorgestellt worden und ist in der Fachwelt etabliert. Dieses Verfahren ist zur Beschreibung des Blutverhaltens von Betonen hervorragend geeignet, kann jedoch die Sedimentationsstabilität nur begrenzt abbilden und ist aufgrund des langen Prüfzeitraumes bis zum Erstarren des Betons als Abnahmeprüfung auf der Baustelle wenig geeignet. Es sind weitere Anstrengungen notwendig um ein Prüfverfahren für die Abnahmeprüfung auf der Baustelle zur Beschreibung der „Entmischungsneigung/Homogenität" von Beton zu entwickeln. Für die Pumpstabilität von Betonen wurde in der Vergangenheit ausschließlich das Kriterium Mindestmörtelvolumen herangezogen, dieses Kriterium ist jedoch aufgrund der Vielfalt an erzielbaren rheologischen Eigenschaften der Betone nicht immer zielführend. In den Regelwerken /3/ wird hierzu nur allgemein angemerkt, dass Beton so entworfen werden sollte, dass das Entmischen und Bluten des Betons möglichst gering gehalten wird.

Die Komplexität des Zusammenwirkens der heutigen auf Polycarboxylatethern basierenden sehr leistungsfähigen verflüssigenden Betonzusatzmittel mit den jeweils verwendeten Zementarten ist mittlerweile erkannt und wird bzw. wurde untersucht zur Klärung der Zusammenhänge ohne das bisher ein praktikables Prüfverfahren entwickelt wurde. Zum Ausdruck kommen diese komplexen Zusammenhänge in dem neuartigen Phänomen der Nachverflüssigung, den teilweise gegenläufigen Tendenzen der Konsistenzentwicklung bei wechselnden Temperaturen und der starken Wechselwirkung der Polycarboxylatether mit den Sulfaten im Zement.

Der Zeitpunkt/Zeitraum für die Bearbeitbarkeit nicht geschalter Flächen wird momentan der Erfahrung des Ausführenden überlassen ohne Vorhandensein einer geeigneten Prüfmethode und führt immer wieder zu Fehleinschätzungen mit einer entsprechenden Schadenshäufigkeit. Erste Ansätze für ein Prüfverfahren zum Beginn und zum Zeitraum der Oberflächenbearbeitung (Bearbeitungsfenster) unterschiedlicher Betonzusammensetzungen wurden im Rahmen des DBV Forschungsvorhabens 249 von der RUB /4/ erarbeitet und werden in laufenden Untersuchungen weiterverfolgt.

Die Verarbeitungseigenschaften (Konsistenz, LP-Gehalt) werden unter Laborbedingungen ermittelt und zwischen dem Hersteller und Verarbeiter nach /3/ zum Zeitpunkt der Übergabe auf der Baustelle überprüft und vertraglich vereinbart. Die zeitliche Entwicklung insbesondere vor dem Hintergrund wechselnder Umgebungsbedingungen (Temperatur, Sonneneinstrahlung, Luftfeuchte, Wind) auf der Baustelle einerseits und den notwendigen Verarbeitbarkeitszeiten auf der Baustelle (Pfahlbeton, Gleitbeton, massige Bauteile etc.) andererseits, aber auch unterschiedlicher Fahrtzeiten zur Baustelle finden in den heutigen Regeln keinen Niederschlag. Vermehrt werden zwischen Hersteller und Verarbeiter zur Schließung dieser Lücke individuelle Vereinbarungen getroffen.

2.2 „junger" Beton

Die Hydratationswärmeentwicklung des Betons findet in unseren heutigen Regelwerken keine signifikante Berücksichtigung, sie ist aber eine wichtige Steuerungsgröße bei Bauwerken hinsichtlich der zulässigen Rissbreiten bei der Bemessung des frühen Zwangs. Möglichkeiten zur Berücksichtigung der konkreten Hydratationswärmeentwicklungen, Festigkeiten und auftretende Spannungen im Bauteil bieten heutzutage Simulationsprogramme, wie z.B. das von uns entwickelte Softwareprogramms TEMPRiss® zur Simulation der Spannungen in Bauteilen mit vorheriger Bestimmung der Wärmeentwicklung am Beton oder mit Erfahrungswerten vergleichbarer Betonzusammensetzungen und Einbindung der äußeren Einflüsse wie Schalhaut und klimatische Randbedingungen /5/. Eine andere Möglichkeit der Abbildung der Wärmentwicklung in Form einer Klassifizierung wurde in Österreich gewählt mit der Definition von Wärmeentwicklungsklassen für Beton, welche mit der Betonnorm ÖNORM B4710-1 /6/ eingeführt worden sind. Eine sehr stringente Variante stellt die Herstellung und Messung der Temperaturentwicklung an Probeblöcken dar mit einzuhaltenden Temperaturparametern, wie sie z.B. in den ZTV-W /7/ gefordert werden.

Die Zugfestigkeitsentwicklung im Beton ist als das Komplementär zu der sich entwickelnden Spannung im Beton infolge der Hydratationswärmeentwicklung zu sehen. Der Tragwerksplaner kann für die Zugfestigkeit im „jungen" Alter des Betons aus dem Eurocode 2 zur Rissweitenbemessung für die begrenzte Zugfestigkeit Annahmen treffen, die sich mit den heute verwendeten Betonen kaum noch realisieren lassen. Die Gründe liegen in der Verschärfung der Anforderungen an die Betonzusammensetzung mit Einführung der Expositionsklassen und dem veränderten Portfolio an angebotenen Zementen in Deutschland. Dies war Anlass u.a. im Rundschreiben Nr. 242 des DBV vom September 2014 /8/ diese Entwicklungen zu diskutieren und Empfehlungen zum Umgang mit diesem Problem zu formulieren. Mittlerweile wurde im nationalen Anhang zum Eurocode 2 /9/ für den Hochbau diesem Sachverhalt Rechnung getragen, im Ingenieurbau ist noch keine Anpassung vorgenommen worden. Die direkte Prüfung der Zugfestigkeit von Beton ist sehr aufwendig, deshalb wird in der Regel die verhältnismäßig einfach zu bestimmende Spaltzugfestigkeit ermittelt und auf die Zugfestigkeit umgerechnet. Der hierbei zu verwendende Umrechnungsfaktor wird in der Fachwelt immer noch diskutiert und uneinheitlich ausgelegt. Ein weiteres Problem ist, das am Bauteil im Normalfall höhere Zugfestigkeiten auftreten als im Labor bei 20°C gemessen werden aufgrund der beschleunigten Festigkeitsentwicklung durch die auftretende Wärmefreisetzung im Beton.

2.3 Festbeton

Bei den Festigkeitseigenschaften von Betonen steht heute die Druckfestigkeit im Alter von 28 Tagen im Mittelpunkt und wird für die Konformitäts- und Identitätsprüfungen herangezogen. Nachzuweisen sind Betondruckfestigkeiten mit Vorhaltemaßen. Eine Beurteilung der Variationskoeffizienten, wie z.B. in Anlehnung an den ACI 318-02 /10/, würde zusätzliche Informationen zur Gleichmäßigkeit der Produktion geben. Weiterhin könnten die heute ausschließlich auf die Druckfestigkeit abhebenden Konformitäts- und Identitätsnachweise

zugunsten von prüfbaren Frischbetoneigenschaften verschoben werden. Diese Verschiebung würde einen direkt steuerbaren Einfluss auf die Betoneigenschaften haben und zu einer erheblichen Qualitätssteigerung führen. Die momentan praktizierte Druckfestigkeitsprüfung ist zur Aussteuerung der Betoneigenschaften in der Ausführung vollkommen ungeeignet und dient ausschließlich dem Nachweis der Standsicherheit und indirekt der Dauerhaftigkeit.

Die Verformungseigenschaften unterliegen demselben Problem, sie werden unter Laborbedingungen geprüft, können jedoch unter baupraktischen Bedingungen davon zeitlich erheblich abweichen und beeinflussen u.a. in einem relevanten Maße die auftretenden Spannungen bei frühem und spätem Zwang. Die Prüfung des E-Modul unterliegt darüber hinaus bereits unter Laborbedingungen erheblichen Streuungen und die erreichbaren E-Modulwerte sind wie in /9/ beschrieben nicht maßgebend von der Betonfestigkeitsklasse bestimmt, sondern von der Wahl der Gesteinskörnung. Teilweise wird in Ausschreibungen bzw. Verträgen diesem Sachverhalt nicht ausreichend Rechnung getragen mit dem Ergebnis, das die geforderten E-Module baupraktisch nicht umsetzbar sind oder volkswirtschaftlich nicht vertretbare Transportentfernungen für die Anlieferung geeigneter Gesteinskörnungen notwendig sind.

Für die aufgezählten Dauerhaftigkeitseigenschaften sind verschiedenste Prüfverfahren existent, die Übertragbarkeit auf die Baupraxis gestaltet sich jedoch nach wie vor als schwierig, so dass wir heute bei der Mehrzahl der Prüfverfahren heute noch nicht in der Lage sind exakte Voraussagen hinsichtlich der Nutzungsdauer zu prognostizieren und größtenteils auf bewährte Betonzusammensetzungen zur Sicherung der Dauerhaftigkeit zurückgreifen wohl wissend, dass sich die Ausgangssituation der Ausgangsstoffe und Betonzusammensetzungen in den letzten Jahren erheblich verändert hat.

3. Eingrenzung auf die im Focus stehenden Bauteile, Bauverfahren bzw. Betone

Diese im Kapitel 2 zusammengefassten erhöhten Anforderungen an den Betonbau sind aus der Sicht der Bauausführung nur anzuwenden für anspruchsvolle Bauteile, besondere Bauverfahren und besondere Betonarten, wo die vorgenannten und diskutierten baustellenrelevanten Betoneigenschaften eine signifikante Rolle einnehmen. Eine Abschätzung des gesamten Mengenvolumens anhand der gelieferten Betonarten und der zur Ausführung kommenden Bauwerke lässt den Schluss zu, dass nur zwischen 25-35 % der gesamten deutschen Betonproduktion davon betroffen sind. Zur Veranschaulichung sind beispielhaft und keine Vollständigkeit beanspruchend Bauteile, Bauverfahren und Betone mit erhöhten Anforderungen genannt:

Anspruchsvolle Bauteile:
- WU- und WHG-Konstruktionen
- massige Betonbauteile
- Bauteile mit erhöhten Anforderungen aus den Expositionsklassen
- Industrieböden
- vorgespannte Bauteile
- Bauwerke nach ZTV-W und ZTV-ING

Besondere Bauverfahren:
- Betone des Spezialtiefbaus
- Gleitbauverfahren
- besondere Förderverfahren oder maschineller Einbau
- Unterwasserbetone

Besondere Betonarten:
- Sichtbetone
- Faserbetone
- Leicht- und Schwerbeton
- selbstverdichtende Betone
- hochfeste und ultrahochfeste Betone.

Die Mehrzahl der üblichen Betone im Hochbau insbesondere im Wohnungsbau sind hiervon unberührt.

Betonproduktion in Deutschland

- anspruchsvolle Bauwerke/-verfahren und Betone
- übrige Betonbauweisen

Abb.2: geschätzte Anteile der Betonproduktion

4. Der Weg hin zu einer zukünftige Qualitätssicherung im Betonbau

Die Qualitätssicherung im heute praktizierten Betonbau wird bestimmt durch die Festlegung in Überwachungsklassen und diese sind wiederum vorrangig an die Betondruckfestigkeitsklassen gekoppelt. Der Konformitätsnachweis bzw. Identitätsnachweis wird in Deutschland ausschließlich mit der erzielten Druckfestigkeit geführt sowohl auf der herstellenden wie auch auf der ausführenden Seite. Als Abnahmekriterium (Identitätsprüfung auf der Baustelle) wird darüber hinaus in der Regel lediglich das Ausbreitmaß und bei Notwendigkeit der LP-Gehalt zum Zeitpunkt der Übergabe geprüft. Mit der Fokussierung auf die Konsistenz zum Zeitpunkt der Übergabe und der Druckfestigkeit nach 28d wird man der Qualitätssicherung im modernen Betonbau, wie in den vorangestellten Kapiteln diskutiert, jedoch nicht mehr gerecht.

Die zukünftige Qualitätssicherung im Betonbau ist aus der Sicht der Bauausführung grundlegend neu zu gestalten. Im Mittelpunkt sollten die Anforderungen an das zu erstellende Bauteil, Besonderheiten im Bauverfahren und/oder Besonderheiten im Beton stehen. Die festzulegenden Maßnahmen sind von den Anforderungen an das zu betonierende Bauteil, den Beton oder/und das Bauverfahren abzuleiten und sollten differenziert nach Planung, Betonherstellung und Betonverarbeitung definiert werden. Die Anforderungen sollten bereits im Planungsprozess erkannt und festgelegt werden und in der späteren Ausschreibung Berücksichtigung finden.

Für die Qualitätssicherung des Betons können aus dieser Gesamtbetrachtung heraus dann die Anforderungen an den Beton und an die damit verbundenen notwendigen Nachweise in der Erstprüfung, im Konformitätsnachweis und der Identitätsprüfung abgeleitet werden. Grundlage hierfür könnten projektspezifische Anforderungsprofile an den Beton bestehend aus baustellenrelevanten Eigenschaften an den Frischbeton, den „jungen“ Beton und den Festbeton sein (siehe Abb. 3).

Gleichzeitig wären Festlegungen an die technischen und personellen Ausstattungen zu treffen und die durchzuführenden Maßnahmen für den Betonhersteller und den Bauausführenden, wie z.B. erweiterte Erstprüfungen, Betoneinbau und Nachbehandlung.

Abb.3: heute (Grau): Konsistenz und Druckfestigkeit, zukünftig (rot): Anforderungen an den Frischbeton, den „jungen“ Beton und den Festbeton

Ein weiteres wichtiges neues Element in der Qualitätssicherung kann die Forderung nach verpflichtender Kommunikation der am Prozess beteiligten Personen sein, z. B. in Form von verpflichtenden Gesprächsrunden in den unterschiedlichen Leistungsphasen. Diese Abstimmungsgespräche bündeln die Kompetenzen und verhindern unterschiedliche Annahmen.

5. Stand der Bearbeitung

5.1 Regelwerk

Nach intensiver Diskussion in den verschiedenen Fachgremien und der Ablehnung der Einführung der DIN EN 206 und DIN 1045-2 Ausgabe 2014 war die Notwendigkeit gegeben und gleichzeitig die Chance vorhanden ein neues „Beton“-Konzept zu entwickeln.

Im Ergebnis der Diskussionen wird unter dem Dach des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (DAfStb) ein in sich geschlossenes Gesamtkonzept erarbeitet in Form einer DAfStb-Richtlinie /11/. Diese Richtlinie untergliedert sich momentan in 4 Teile:

Teil 1: Allgemeines und Betonbauqualitätsklassen (BBQ)
Teil 2: Ergänzende Anforderungen hinsichtlich Bemessung und Konstruktion
Teil 3: Ergänzende Anforderungen an den Beton
Teil 4: Ergänzende Anforderungen hinsichtlich Bauausführung.

In der Diskussion befindet sich augenblicklich noch ein evtl. 5.Teil der sich mit den Fertigteilen befassen soll.

Die Philosophie dieser Richtlinie basiert auf den im Kapitel 3 aufgezeigten erhöhten Anforderungen an den Betonbau, so dass bereits der Planer anhand von übersichtlichen Tabellen die Notwendigkeit erhöhter oder normaler Anforderungen an den Betonbau erkennen und umsetzen kann. Hierzu war es notwendig neue Kategorien und Begriffsdefinitionen zu einzuführen. Diese sind:

- **B**eton**b**au**q**ualität (BBQ): N,E und S
- **P**lanungs**k**lasse (PK): 1 bis 3

- **B**eton**k**lasse (BK): 1 bis 3
- **A**usführungs**k**lasse (AK): 1 bis 3

Die Einstufung in die zu wählende Betonbauqualitätsklasse (BBQ) ergibt sich aus den Anforderungen aus der Planungsklasse (PK), der Betonklasse (BK) und der Ausführungsklasse (AK) für das zu erstellende Bauteil, das Bauverfahren und/oder dem Beton, nach der in Tabelle 1 dargestellten Systematik.

Anforderungen	Normal (N)	Erhöht (E)	besonders festzulegen (S)
Planungs-; Beton- oder Ausführungsklassen	PK1 und BK1 und AK1	PK2 oder BK2 oder AK2	PK3 oder BK3 oder AK3
Betonbauqualitätsklasse	BBQ-N	BBQ-E	BBQ-S

Tab.1: Tabelle 1- Verknüpfung der Klassensystematik aus /11/

Vorgesehen sind 3 Betonbauqualitätsklassen:

BBQ-N: Bauwerke/Bauteile mit normalen Anforderungen an Kommunikation, Planung, Bauausführung und Baustoffe

BBQ-E: Bauwerke/Bauteile mit erhöhten Anforderungen an Kommunikation, Planung, Bauausführung und Baustoffe

BBQ-S: Bauwerke/Bauteile mit besonders festzulegenden Anforderungen an Kommunikation, Planung, Bauausführung und Baustoffe.

Die Anforderungen an die BBQ-N basieren auf den aktuellen Regelwerken für die Bemessung, Herstellung und Ausführung, u.a. auch auf der DIN EN 206 und DIN 1045 Ausgabe 2014. Die Anforderungen für die BBQ-E und BBQ-S werden in der DAfStb-Richtlinie/11/ beschrieben, wobei die BBQ-S erhöhte Anforderungen (z.B. Nutzungsdauer 100 Jahre) und reduzierte Anforderungen (z.B. temporäre Bauwerke < 50 Jahre Nutzungsdauer) beinhalten soll.

Eine sehr wichtige unterstützende Funktion werden die zu führenden Kommunikationen im Rahmen der Qualitätssicherung für die Errichtung von Betonbauwerken sein, die sich je nach anstehender Leistungsphase inhaltlich und personell unterscheiden werden. Geplant sind BBQ-Gespräche in der Ausschreibungsphase, als Startgespräch in der Ausführungsphase und bei Bedarf weitere im Bauverlauf. Für diese zu führenden Gespräche werden die abzuarbeitenden Inhalte und Ziele definiert und auch die notwendigen Teilnehmer.

Die Fertigstellung der Richtlinie ist für das Jahr in 2019 geplant und die bauaufsichtliche Einführung ist spätestens für das Jahr 2020 vorgesehen. Parallel soll dann Anpassung der DIN ATV 18331 „Betonarbeiten“ erfolgen um mit den technischen Regeln gleichzeitig die veränderten vertraglichen Regelungen einzuführen.

5.2 Forschung und Entwicklung

Im Jahre 2009 wurde wie bereits erwähnt im Hauptausschuss Baustofftechnik des DBV die Fragestellung nach der Qualitätssicherung von morgen erstmals als Schwerpunkt auf die Agenda gesetzt. Es folgten Arbeitsgruppen die sich zunächst mit der Erarbeitung eines Positionspapieres zur Qualitätssicherung im Betonbau befassten, dieses Positionspapier wurde dann in ausgewählten Fachkreisen diskutiert. Im Ergebnis war sehr schnell festzustellen, dass eine ganze Reihe an gewünschten Eigenschaften augenblicklich aufgrund fehlender Prüfverfahren und Kriterien nicht prüfbar sind. Daraufhin wurden interessierte Forschergruppen angesprochen Ideen zu entwickeln und parallel wurde vom DBV-Vorstand ein

Sonderforschungsbereich genehmigt und mit Finanzmitteln ausgestattet. Es sind zunächst die nachfolgend aufgelisteten 4 Forschungsvorhaben auf den Weg gebracht worden:

Brameshuber(†) (ibac): Prüfung des Entwässerungsverhaltens von Beton
Ziel: Bestimmung der zeitlichen Entwicklung des Wasserrückhaltevermögens von Beton (Schwerpunkt Bereich Spezialtiefbau)

Breitenbücher (RUB): Praxisgerechte Bewertungsverfahren für die rheologischen Eigenschaften von Frischbeton, insbesondere im Hinblick auf eine zweckmäßige Oberflächenbearbeitung
Ziel: Bewertung von Frischbeton bei Anlieferung auf der Baustelle hinsichtlich seiner rheologischen Eigenschaften (Glättbarkeit von Betonoberflächen)

Lohaus (IfB): Annahmeprüfverfahren zur Beurteilung der Mischungsstabilität von fließfähigem Beton
Ziel: Beurteilung der Mischungsstabilität von Beton durch Wassergehaltsmessung an Betonproben bei Anlieferung auf der Baustelle

Lohaus (IfB): Pumpstabilität von Beton – Prüfverfahren zur Mischungsstabilität bei hohem Druck
Ziel: Entwicklung eines hinreichend genauen und praxisnahen Prüfverfahrens zur zielsicheren Charakterisierung und Quantifizierung von Pumpfähigkeit und Pumpstabilität

Weitere Forschungsinitiativen unterstützt durch den DBV folgten, aktuelle Forschungsergebnisse zur Robustheit und zur Mischungsstabilität der Betone wie auch zur Bewertung der Oberflächenbearbeitung von frischen Betonflächen werden separat in eigenen Veröffentlichungen auf dieser Tagung vorgestellt.

Weitere interessierte Kreise aus der Wirtschaft und öffentliche Auftraggeber, wie der Verein der deutschen Zementindustrie (VDZ), der Bundesverband der deutschen Transportbetonindustrie (BTB), der Deutsche Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb) und die Bundesanstalt für Wasserbau (BAW), haben nachgezogen und eigene Forschungsvorhaben initiiert. Eine finanzielle Förderung wird darüber hinaus insbesondere durch die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) bei verschiedenen Forschungsvorhaben geleistet. Diese Forschungsaktivitäten befassen sich u.a. mit nachfolgenden Themen ohne Anspruch auf Vollständigkeit:

- Prüfverfahren für die Eignungs- und Annahmeprüfung – begleitete Vergleichsversuche zur Mischungsstabilität von Betonen nach BBQ2 und BBQ3
- Erweiterte Erstprüfung für Luftporenbetone mit Fließmitteln
- Optimale Verdichtung leicht verarbeitbarer Betone mit hoher Robustheit
- Einflüsse von Temperatur auf Wechselwirkungen zwischen Fließmittel und Zement mit mehreren Hauptbestandteilen
- Frischbetonprüfung Wasserabsonderung von Frischbeton (Bluten)
- Zielsichere betontechnische Gestaltung und Optimierung des Pumpens von Frischbeton
- Sedimentationsstabilität von Betonen.

Das Ziel dieser Forschungsinitiativen ist es schwerpunktmäßig einen Beitrag zur Beschreibung der Anforderungen in Form von geeigneten Kriterien (Prüfverfahren oder Anforderungen an die Mischungszusammensetzung) zu ermitteln, die dann Eingang in die Richtlinie des DAfStb /11/ finden können.

6. Zusammenfassung

Die rasanten Entwicklungen in der Betontechnologie haben vermehrt zu Problemen in der Bauausführung geführt. Vor diesem Hintergrund wurde seitens der Bauausführung das heutige Konzept der Prüfung und Verarbeitung des Betons hinterfragt mit dem Ergebnis, dass eine Reihe von identifizierten baustellenrelevanten Leistungsmerkmalen nicht prüfbar und somit auch nicht regelbar ist bzw. bei Vorhandensein entsprechender Prüfverfahren bisher keine ausreichenden Regelungen getroffen wurden. Diese festgestellte Lücke wurde zum Anlass genommen Forschungsinitiativen zum Erhalt geeigneter Prüfverfahren und Abnahmekriterien zu starten und gleichzeitig die Regelungen im Betonbau zu überdenken und neu zu gestalten.

Literatur

[1] *Protokoll der 54. Sitzung des Hauptausschusses Baustofftechnik des DBV,* 24.11. 2009

[2] DBV-Merkblatt *“Besondere Verfahren zur Prüfung von Beton“* – Fassung Januar 2014

[3] DIN EN 206-1, Ausgabe 2001 und DIN 1045-2, Ausgabe 2008 *“Beton-Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität“*,

[4] DBV Forschungsvorhaben 249 *„Zielsichere Herstellung von Industrieböden mit Hartstoffschichten“* , 2004

[5] Forschungsbericht *„Temperaturentwicklung und Rissbildung“* des Zentralen Labors für Baustofftechnik der Bilfinger + Berger Bauaktiengesellschaft, 12. Dezember 2000, unveröffentlicht

[6] ÖNORM B 4710-1 Festlegung, Herstellung, Verwendung und Konformitätsnachweis Ausgabe 2007

[7] ZTV-W, Leistungsbereich 215 *„Wasserbauwerke aus Beton und Stahlbeton“*

[8] DBV Rundschreiben 242 Ausgabe September 2014 S.1-5

[9] DIN EN 1992-1-1, Ausgabe 2011-01 und DIN EN 1992-1-1/NA, Ausgabe 2013-04 *„Eurocode 2: Bemessung und Konstruktion von Stahlbeton- und Spannbetontragwerken, Teil 1-1: Allgemeine Bemessungsregeln für den Hochbau“*

[10] ACI 318-02 *„building code requirements for structural concrete”* 2002

[11] DAfStb-Richtlinie *“Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton – Gesamtheitliche Regelungen für die Bemessung und Konstruktion, Beton und Ausführung”* Entwurf Stand 06.03.2018

Ansprechpartner

Dr.-Ing. Jörg-Peter Wagner joerg-peter.wagner@implenia.com
Implenia Construction GmbH
Technical Center - Baustofftechnik
Diffenéstraße 14

68169 Mannheim

Lohaus L.; Begemann, C.; Cotardo, D.; Schack, T.; Beyer, D.

Robustheit – Schlüsselkompetenz für Hochleistungsbeton

1. Die veränderte Einbausituation beim Bauen mit Beton

Die Betonbauweise gilt als eine besonders robuste Bauweise. Dies ist nicht zuletzt auf das Verhalten des Baustoffs und der Konstruktion zurückzuführen, gegenüber unterschiedlichen Umgebungsbedingungen oder äußeren Störeinwirkungen gutmütig zu reagieren. Vor einem Versagen des Baustoffs oder der Konstruktion kündigen sich Alterungs- und Korrosionsprozesse oder Überbeanspruchungen z. B. in Form von Rostfahnen, Abplatzungen oder Rissbildungen frühzeitig an. Die Robustheit der Betonbauweise wird daher bislang als eine generelle Selbstverständlichkeit angesehen. Gründe für die Gültigkeit der Annahme dieses grundsätzlich unterstellten „gutmütigen" Verhaltens sind vor allem stofflich bedingte Reserven der Betonzusammensetzung (Nacherhärtung des Betons), aber auch konstruktive Reserven der Stahlbetonbauweise (z. B. durch Rissbildungen und Lastumlagerungen in statisch unbestimmten Systemen) und die Eigenschaft, die Gefahr eines Versagens frühzeitig (z. B. durch Rissbildung und große Verformungen) anzukündigen.
Im Zuge der Weiterentwicklung der Betontechnologie zu immer leistungsfähigeren Betonen und dem Streben nach immer weiterer Optimierung der Querschnitte, des Ressourcenverbrauchs, der Festigkeit, usw. sowie generell dem immer weiteren Ausreizen des technisch Machbaren werden diese Reserven naturgemäß immer geringer, so dass Hochleistungsbetone und daraus hergestellte Tragwerke immer sensibler auf Störeinflüsse reagieren. Hierzu sind bei Selbstverdichtenden Betonen (SVB), Hochfesten Betonen (HFB), Ultra-hochfesten Betone (UHFB) oder bei Spezialbetonen zusätzliche Qualitätssicherungsmaßnahmen im Werk und auf der Baustelle etabliert.
Aber auch im herkömmlichen Betonbau stellt das Thema Robustheit insbesondere für die Erzielung der geforderten Frischbetoneigenschaften zunehmend eine große Herausforderung dar. So hat die Weiterentwicklung der Zusatzmittel dazu geführt, dass Betone bei Einsatz hochwirksamer PCE-Fließmittel mit sehr geringen Wasser- und Leimgehalten auskommen, um die gewünschte Konsistenz (bis hin zu Fließbeton) zu erreichen, wodurch ein Teil der oben beschriebenen Reserven aufgebraucht werden. Zusätzlich werden die Anforderungen an den verwendeten Beton immer komplexer, nämlich zum Beispiel dann, wenn durch die verbesserten Festbetoneigenschaften, ein Bauen mit filigranen und schlanken Konstruktionen verbunden mit hohen Bewehrungsgraden möglich wird. Hierfür müssen die Betone zusätzlich zu den goforderten Festbetoneigenschaften eine hohe Fließfähigkeit und Rüttelstabilität aufweisen. Wenn es dann bei solch hohen Anforderungen in der praktischen Umsetzung zu Problemen kommt, liegt es meist nicht an den erzielten Festbetoneigenschaften, sondern viel öfter an den nicht erreichten Frischbetoneigenschaften. Aktuelle Schadensfälle und Berichte belegen diese Forderung [1], vgl. Abbildungen 1-2. Somit kommt heute den Frischbetoneigenschaften, insbesondere in der Kombination von erforderlicher Fließfähigkeit, Mischungsstabilität und Robustheit, die maßgebende Bedeutung für eine erfolgreiche Anwendung moderner Hochleistungsbetone zu[1], [13]. Während für „Sonderbetone", wie SVB [2] und (U)HFB ein sensibles Verhalten hinlänglich bekannt ist, fand das Thema Robustheit im Bereich der „Normalbetone mit erweitertem Eigenschaftsspektrum" (vgl. aktuell diskutierte Betonbauqualitätsklassen BBQ 2/3, [14]) bislang vergleichsweise geringe Beachtung mit bislang nur relativ wenige

wissenschaftliche Untersuchungen [3]. Hinzu kommt, dass bei dem bauausführenden Personal in den vergangenen Jahren das Wissen über den Baustoff Beton und über den angemessenen Umgang damit auf der Baustelle deutlich abgenommen hat. Mit der auch im Bereich der Normalbetone zunehmend weicher werdender Konsistenz und der zunehmenden Verwendung von PCE-Fließmitteln gewinnt das Thema Robustheit auch für Normalbetone mehr und mehr an Bedeutung. Insofern stellt die Robustheit eine zwingend notwendige Schlüsseleigenschaft dar, die auch in der herkömmlichen Betonbauweise nicht mehr a priori voraus zu setzen ist, sondern durch geeignete Strategien im Herstellungs- und Verarbeitungsprozess sichergestellt werden muss. Daher ist es das Ziel des vorliegenden Artikels, die Robustheit im Frischbeton in den Fokus zu stellen sowie Einflussgrößen und Steuerungsmöglichkeiten aufzuzeigen.

Abbildung 1: Schäden infolge mangelnder Einbaubarkeit oder Entmischung verursacht durch eine unzureichende Stabilität und Robustheit der verwendeten Betone, (Quelle rechts: [1])

Abbildung 2: Entmischung von Beton infolge unzureichender Mischungsstabilität und Robustheit bei der Verdichtung und beim Pumpen

2. Hochleistungsbetone

Der Begriff „Hochleistungsbeton" umfasst nicht nur die Betone, die üblicherweise als Sonderbetone (SVB, UHFB) bezeichnet werden. Zusätzlich sind darunter ebenfalls die Betone zu fassen, die neben den „klassischen" Eigenschaften Festigkeit und Konsistenz weitere Eigenschaften, wie z. B.:

- hohe Fließfähigkeit (im Konsistenzbereich F5 und F6),
- hohe Mischungsstabilität , auch während der Verdichtung und beim Pumpen

aufweisen und dabei betontechnologische Ansätze einbeziehen müssen, die deutlich über den klassischen Betonentwurf hinausgehen. Neben ihren geforderten Soll-Eigenschaften müssen solche Betone hinreichend robust gegenüber unvermeidlichen Wassergehaltsschwankungen oder Verarbeitungseinflüssen (Verdichtung, Pumpen) und wechselnden Temperaturbedingungen reagieren. Die Beherrschung der vorgenannten Zusammenhänge ist auch für weitere Hochleistungsbetone wie Betone

mit hohem Säurewiderstand, Wasserbaumassenbetone mit Luftporenbildnern, Sichtbeton oder auch für Ökobetone wesentlich.

3. Definitionen

3.1. Sichtweisen der Ingenieurwissenschaften

Der Begriff „Robustheit“ ist in verschiedenen Disziplinen eingeführt und definiert worden. Dabei variieren die Definitionen teilweise deutlich. Einen breiten Überblick über die verschiedenen Definitionen liefert [4]. Für das Ingenieurwesen stellt die Robustheit eines Systems oder Prozesses eine häufig gestellte Grundanforderung dar. GERLACH und STEINBORN konnten die unterschiedlichen Definitionen in zwei Sichtweisen teilen, die sich nach Auffassung der Autoren ergänzen [5]. Dabei kann ein robustes Systemverhalten als ein Verhalten, auch außergewöhnlichen und unerwarteten Ereignissen Stand zuhalten, beschrieben werden [3], oder auch als ein Systemverhalten, das bei schwankenden Bedingungen und Störeinflüssen stabil bleibt. Robust ist demnach ein System, das „gutmütig“ auf schwankende Randbedingungen und auf Störeinflüsse reagiert [6].
Bei Betrachtung der Robustheit im Betonbau ist sowohl die Robustheit eines Bauteils in der Nutzungsphase als auch die Robustheit in der Herstellungsphase zu berücksichtigen, vgl. Abbildung 3, [5].

Robustheit von Beton
Herstellungsphase
Nutzungsphase
Robustheit im Frischbeton
Robustheit in der Verarbeitung
Robustheit im Widerstand gegen chem.-phys. Angriff
Robustheit im Tragverhalten

Abbildung 3: Verschiedene Bereiche der Robustheit im Betonbau [5]

Herstellungsbedingte Störungen und damit einhergehende Einschränkungen in der Qualität des Bauteils wirken sich direkt auf die Festbetoneigenschaften und damit auf das Bauteilverhalten (Tragreserven, Dauerhaftigkeit und Lebensdauer) während der Nutzungsphase aus. Darüber hinaus können Abweichungen vom SOLL-Zustand aus dieser Phase nur mit großem Aufwand in einer späteren Phase behoben oder kompensiert werden. Die nachfolgenden Ausführungen fokussieren sich daher auf die Robustheit in der Herstellungsphase des Betons.

3.2. Robustheit des Frischbetons

In der Literatur können verschiedene Definitionen der Robustheit im Frischbeton gefunden werden, vgl. [15], [16]. Zusammengefasst kann Robustheit als die systemische Eigenschaft eines Betons verstanden werden, auch auf Abweichungen vom Soll, seien es übliche Schwankungen oder ungeplante Einwirkungen (z. B. Wassergehaltsschwankungen, wechselnde Umgebungsbedingungen, Verzögerungen im Bauablauf, unplanmäßig langes Rütteln, usw.), „gutmütig“ bzw. vorhersehbar zu reagieren.

Diese „Gutmütigkeit“ kann sich in zweierlei Hinsicht darstellen:

- Entweder reagiert das System nur sehr schwach auf bestimmte Störeinflüsse, so dass die Funktionsfähigkeit des System (also die wesentlichen Frisch- und Festbetoneigenschaften) auch ohne zusätzliche Maßnahmen erhalten bleibt
- oder das System reagiert deutlich, aber vorhersehbar, auf Störeinflüsse, so dass ein Regelkreis installiert werden kann, mit dessen Hilfe die unerwünschten Auswirkungen der Störeinflüsse kompensiert werden können.

Robust ist ein Beton also dann, wenn es auch bei Störungen nicht zu chaotischen, uner-warteten oder nicht vorhersehbaren Zuständen kommt.
Zum Beispiel können Betone, die bei „SOLL-Zusammensetzung“ und „SOLL-Randbedingungen“ stabil sind, bei geringer Robustheit, z.B. bei hoher Sensibilität gegenüber einem erhöhten Wassergehalt, dennoch unter praxisüblichen Bedingungen entmischen. Für eine zielsichere Herstellung von anspruchsvollen Betonbauwerken und –bauteilen (vgl. Betonbauqualitätsklassen 2 und 3 [14]) ist es daher notwendig, die erforderliche Robustheit durch geeignete betontechnologische Maßnahmen sicherzustellen.

4. Strategien zur Steigerung der Robustheit

4.1. Allgemeines / Konzept

Beim Versuch, geeignete Strategien zur Steigerung der Robustheit zu finden, kann ein Vergleich mit der menschlichen Physis und der Medizin hilfreich sein. Sowohl für die menschliche Physis als auch in der medizinischen Diagnostik können verschiedene Strategien herangezogen werden, die im Wesentlichen drei Grundprinzipien zur Steigerung der Robustheit folgen. Abbildung 4 stellt diese Prinzipien vor und zeigt die Übertragbarkeit auf den Frischbeton.

Abbildung 4: Vergleich der drei Grundprinzipien der Robustheit am Beispiel des menschlichen Körpers und im Betonbau

Betrachtet man die bisherigen Ansätze im Betonbau, die Robustheit insbesondere von Hochleistungsbetonen wie SVB oder (U)HFB zu steigern, so fokussiert man sich stark auf betontechnologische Maßnahmen, um durch die Steigerung der Pufferwirkung (hohe Mehlkornanteile) die Robustheit sicherzustellen. Dies stellt jedoch nur einen Teil

der möglichen Ansätze dar. Daneben kann durch Schaffung von Redundanzen durch Vorhalten einer Reserve und durch die Schaffung von Regelkreisen im Herstellungs- und Verarbeitungsprozess die Robustheit gesteigert werden. Im Folgenden werden diese drei Grundprinzipien für die Robustheit am Beispiel der Frischbetoneigenschaften Konsistenz und Mischungsstabilität bei Wassergehaltsschwankungen beschrieben.

4.2. Betontechnologische Ansätze – Einflüsse und Möglichkeiten
4.2.1. Allgemeines

In der Literatur lässt sich eine Vielzahl von Einflussfaktoren, die die Robustheit von Betonen, insbesondere für SVB, beeinflussen können, identifizieren [2], [8]. In Untersuchungen von BREITENBÜCHER et al. wurden die Auswirkungen von Veränderungen in der Betonzusammensetzung auf die Frischbetoneigenschaften von Rüttelbetonen untersucht [7]. Hier konnten vor allem Veränderungen der Ausgangsstoffe, wie sie aus dem Wechsel der Zementart, Zementcharge, Sandcharge oder Fließmitteltyp und Fließmittelgehalt resultieren, als Einflussfaktoren identifiziert werden. Maßgeblich dafür, in wie fern solche Veränderungen die Frischbetoneigenschaften beeinflussen, war vor allem der Leimgehalt, da die deutlichsten Veränderungen bei niedrigen Leimgehalten unter 300 l/m³ auftraten. Im Rahmen des Produktionsprozesses treten darüber hinaus stoffliche Schwankungen vor allem durch schwankende Umgebungsbedingungen und Schwankungen im Wassergehalt auf, was auf Unregelmäßigkeiten der Eigenfeuchte der Gesteinskörnung zurückzuführen ist. In wieweit ein Beton auf diese Veränderungen reagiert, kann zum Teil durch seine Zusammensetzungsparameter gesteuert werden. Im Nachfolgenden wird auf folgende Größen eingegangen:

- Verwendung von Fließmitteltyp und Fließmittelkonzentration
- Mehlkorngehalt und Granulometrie
- Verwendung stabilisierender Zusatzstoffe

4.2.2. Fließmitteldosierung

Einen entscheidenden Einfluss auf die Robustheit hat die Verwendung von PCE-Fließmitteln in Kombination mit dem Wassergehalt des Betons.
Hierfür zeigt die Abbildung 5 zunächst den Einfluss der Dosierung des PCE-Fließmittels auf den Wasseranspruch einer Leim-Feststoffzusammensetzung.

Abbildung 5: Einfluss der FM-Konzentration auf den Wasserbedarf einer Feststoffmischung [10]

Ausgehend von einer reinen Wasserzugabe (β_p) können schon kleine Mengen an Fließmittel zu einer deutlichen Reduzierung des erforderlichen Flüssigkeitsbedarfs bei gleicher Fließfähigkeit des Leims beitragen (das Fließmittel ist auf das Wasser bezogen). Steigert man die Fließmitteldosierung weiter, so kann ein zweiter minimaler Flüssigkeitsbedarf ermittelt werden, der als fließmittelbasierter Wasseranspruch bezeichnet wird. (z.B. nach OKAMURA oder PUNTKE) [9]. Anhand der Kurvenverläufe ist weiter ersichtlich, dass neben dem Wasseranspruch auch die Steigung der dargestellten Kurven mit steigender Fließmittelkonzentration zunimmt, was als Robustheitsindikator gewertet werden kann. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass sich Schwankungen im Wassergehalt mit zunehmender Fließmitteldosierung deutlich stärker auf die Veränderungen der Konsistenz auswirken. Diese zunehmende Sensibilität der Zusammensetzungen gegenüber Wassergehaltsschwankungen bei steigender FM-Konzentration werden durch weitere Untersuchungen bestätigt [2], [8]. In eigenen Untersuchungen konnten diese Veränderungen ebenfalls für die Sedimentationsstabilität von fließfähigen Betonen unter Rütteleinwirkung bei einer Wasserüberdosierung von 15 l/m³ beobachtet werden. Zur Beurteilung der Sedimentationsstabilität wurde ein modifizierter Auswaschversuch, in Anlehnung an die SVB-Richtlinie, verwendet, wobei die Betonprobe zusätzlich auf dem Rütteltisch bei einer Frequenz von 75 Hz für eine Dauer von 60 sec. verdichtet wurde [11]. In Abbildung 6a sind die Abweichungen vom Mittel hinsichtlich des Grobkornanteils im oberen Drittel des Versuchsstandes über der dosierten FM-Menge, bezogen auf den Zementgehalt, dargestellt. Anhand der Pfeilrichtung wird deutlich, dass mit steigender Fließmittelkonzentration die Änderungen gegenüber dem Sollwert zunehmen. Noch deutlicher wird der Einfluss, wenn der Wert der Abweichungen bei Wasserüberdosierung auf den Wert der Abweichungen bei Soll-Dosierung bezogen wird, vgl. Abbildung 6b. Dieser Quotient wird im Folgenden als Robustheitsindex bezeichnet.

Abbildung 6a: Einfluss der Wasserüberdosierung auf die Sedimentationsstabilität gemessen am gerüttelten Auswaschversuch (Verdichtung: 75 Hz, 60 sec.)

Abbildung 6b: Robustheitsindex (Quotient aus der Abweichung bei Wasserüberdosierung und der Soll-Dosierung in Abhängigkeit von der Fließmittelkonzentration)

Ziel muss es demnach sein, den erforderlichen Fließmittelbedarf auf ein notwendiges Mindestmaß zu reduzieren. Wobei die Verwendung von PCE-Fließmitteln für die hier betrachteten Betone (hohe Mischungsstabilität bei gleichzeitig hoher Fließfähigkeit (vgl. [12]) zwingend erforderlich ist. Somit muss in diesen Fällen die Pufferwirkung der Zusammensetzung soweit gesteigert werden, dass ungewollte Schwankungen, z. B. im Wassergehalt, nicht zu unzulässigen Abweichungen der Leistungseigenschaften führen.

4.2.3. Mehlkorneinfluss / Granulometrie

Eine Möglichkeit, um Wassergehaltsschwankungen in der Zusammensetzung abzupuffern, stellt die zusätzliche Verwendung von Mehlkorn, sowie eine granulometrische Ergänzung durch weitere Feinstoffe dar. So kann das durch die Dispergierung der Feinstoffe freiwerdende Wasser statt reduziert zu werden, auch durch zusätzliches Mehlkorn gebunden werden, wie Abbildung 7 zeigt. Die so eingestellte Zusammensetzung weist eine höhere Partikeloberfläche auf, wodurch ungewollte Erhöhungen des Wassergehaltes zu geringeren Änderungen der Wasserfilmdicke um die Partikel führen.

Abbildung 7: Einfluss der Fließmittelwirkung auf die Menge des frei verfügbaren Wassers im Leim

Am Institut für Baustoffe der LUH wurde eine Methode zur Abstimmung der Feststoffzusammensetzung von Hochleistungsmörteln entwickelt. Diese erlaubt es durch einfache Mörteluntersuchungen am Hägermann-Konus, den Bindemittelgehalt (Zement + Zusatzstoff) so auf den Sandgehalt abzustimmen, dass eine möglichst hohe Beweglichkeit der Partikel bei konstanter Flüssigkeitsmenge erzielt werden kann, vgl. Abbildung 8 [17].

Abbildung 8: Abstimmungskurve der Methode zur Steigerung der Wassereffizienz [17]

Die Methode berücksichtigt zudem integral die spezifischen Eigenschaften der Ausgangsstoffe (Kornform, Rauhigkeit, etc.), sowie die Wirkung des Fließmittels. Ein Vergleich der Ergebnisse mit üblichen Packungsdichte-Modellen zeigt, dass das mit Hilfe dieser Methode bestimmte Verhältnis von Bindemittel zu Sand meist höher liegt

als der Wert für die optimale Packungsdichte. Dies kann durch eine zusätzliche Pufferwirkung des Leimes zwischen den Partikeln erklärt werden, was zu einer verbesserten Beweglichkeit der Sandpartikel untereinander führt [17]. Die auf diese Weise konzipierten Betone weisen üblicherweise eine verbesserte „Nullkonsistenz“ (Konsistenz ohne FM) auf, so dass weniger FM für eine angestrebte Konsistenz notwendig ist. Darüber hinaus zeigt der Kurvenverlauf üblicherweise in der Nähe des Optimums ein Plateau, so dass davon ausgegangen werden kann, dass in diesem Bereich Schwankungen in den Ausgangsstoffen und der Einwaage einen geringeren Einfluss auf die Frischbetoneigenschaften ausüben, als im Bereich des steiler aufsteigenden Kurvenverlaufs, in dem üblicherweise das Packungsdichte-Optimum liegt.
Demnach kann mit Hilfe dieser Methode sowohl die Fließfähigkeit als auch die Robustheit des Betons gesteigert werden, vgl. Abbildung 9 (links / Mitte).
Die beschriebene Methodik, kann sowohl für die üblicherweise verwendeten Ausgangsstoffe einer Mörtelzusammensetzung (Zement, Zusatzstoff, Wasser, FM), als auch bei Verwendung weiterer Zusatzstoffe angewendet werden. So wurde in weiteren Untersuchungen die Anwendbarkeit zur Abstimmung von Feinststoffen (z. B. Microsilica (MS), feine Kalksteinmehle) zur Verbesserung der Granulometrie untersucht.

Abbildung 9: Abstimmungskurve nach [17] für Microsilica, Einfluss der zusätzlichen granulometrischen Abstimmung auf die Robustheit eines fließfähigen Betons hinsichtlich Wassergehaltsschwankungen

Die in Abbildung 9 (links) dargestellte Kurve zeigt, dass durch die Verwendung von MS zwar keine signifikante Verbesserung der Beweglichkeit der Zusammensetzung erzielt werden konnte, aber im Kurvenverlauf ein deutlich ausgeprägteres Plateau entsteht, das auf eine verbesserte Robustheit gegenüber Schwankungen der Zusammensetzung hindeutet. Durch die eingebrachte Menge an Feinststoff, die hier zwischen 20 kg/m³ und 40 kg/m³ betrug, konnte eine deutlich gesteigerte Robustheit gegenüber Wassergehaltsschwankungen festgestellt werden, was beispielhaft anhand der in Abbildung 9 (Mitte /rechts) dargestellten Untersuchungen zur Konsistenzänderung und der Sedimentationsstabilität (gemessen mittels des modifizierte Auswaschversuchs) deutlich wird.

4.2.4. Stabilisierende Zusatzmittel

Neben der Abstimmung der Feststoffe unter Verwendung von Feinststoffen kann die Verwendung von organischen und anorganischen Stabilisierern eine Steigerung der Robustheit ermöglichen. Sowohl die hohe Feinheit anorganischer Stabilisierer als auch die Molekülstruktur von organischen Stabilisierern schaffen zusätzliche Bindungsmöglichkeiten für überschüssiges Wasser, wie es durch Veränderungen des Wassergehaltes infolge Feuchteschwankungen der Gesteinskörnung verursacht werden kann.

Einen Überblick über die verschiedenen Stabilisierertypen und deren Wirkungsweisen liefert [9]. Der Einsatz von stabilisierenden Zusatzmitteln führt zunächst zu einer steiferen Konsistenz. Dies muss durch geeignete Maßnahmen kompensiert werden. Hier bietet sich entweder die zusätzliche Dosierung von Fließmittel an, wobei der Sättigungspunkt des Bindemittels zwingend zu berücksichtigen ist, vgl. [12]. Alternativ kann ebenfalls eine Leimerhöhung hilfreich sein. In diesem Fall käme es in Anlehnung an den Kombinationstyp des SVB zu einer kombinierten Anwendung von stabilisierenden Zusatzmitteln und der Erhöhung des Mehlkorngehaltes. Eine zusätzliche Dosierung von Wasser war in den bisherigen Untersuchungen nicht zielführend, wie anhand von Abbildung 10 beim Vergleich der Mischungsstabilität mittels Auswaschversuch unter Rütteleinwirkung deutlich wird [12].

Abbildung 10: Einfluss der unterschiedlicher Kompensationsmöglichkeiten für den Konsistenzverlust bei Dosierung von stabilisierenden Zusatzmitteln auf die Mischungsstabilität eines fließfähigen Betons (Konsistenz ca. 600 mm), gemessen am modifizierten Auswaschversuch (Frequenz: 75 Hz; Rütteldauer: 60 Sec.)

Die zusätzliche Dosierung von stabilisierenden Zusatzmitteln konnte in Untersuchungen an SVB zu einer Verbesserung der Robustheit gegenüber Wassergehalts- und Temperaturschwankungen führen. Insbesondere als Kombinationstyp konzipierte Zusammensetzungen stellten sich dabei als robust heraus [9].

Abbildung 11: Einfluss stabilisierenden Zusatzmittel auf die Robustheit gegenüber Wassergehaltschwankungen eines fließfähigen Betons

Im Rahmen eigener Untersuchungen an fließfähigen Betonen unter Rütteleinwirkung konnte festgestellt werden, dass durch die zusätzliche Verwendung stabilisierender Zusatzmittel die Robustheit gegenüber Konsistenzänderungen und Sedimentations-

erscheinungen des Grobkorns bei Wassergehaltsschwankungen bis 15 l/m³ deutlich reduziert werden kann, vgl. Abbildung 11.

4.3. Verfahrenstechnische Ansätze

Neben den betontechnologischen Möglichkeiten die Robustheit von Hochleistungsbetonen zu steigern, können verfahrenstechnische Ansätze gemäß den Grundsätzen „Redundanzen“ und „Regelkreise“ zu schaffen, verfolgt werden., vgl. Abbildung 4.

4.3.1. Redundanzen schaffen

Die Schaffung von Redundanzen im Bauablauf kann eine Ergänzung zu den bisher beschriebenen betontechnologischen Möglichkeiten zur Steigerung der Robustheit sein. In einem Qualitätssicherungsplan müssen Störfälle vorgedacht und Maßnahmen festgelegt werden, wie beim Eintritt solcher Störfälle zu reagieren ist. Hierzu müssen Ersatzgeräte für die Verdichtung, ggf. Notstromaggregate oder auch eine Reservepumpe oder Reservekapazitäten bei den Kränen vorgehalten werden.

4.3.2. Regelkreise schaffen

Ein weiteres Grundprinzip für die Robustheit stellt die Schaffung von Regelkreisen dar. Ist es aus betontechnologischer Sicht nicht gewünscht oder nicht ausreichend, die Robustheit der Betonzusammensetzung soweit zu steigern, dass die üblichen Schwankungen im Wassergehalt abgepuffert werden können, so ist es sinnvoll, Regelkreise zu installieren, die ungünstige Veränderungen von Betoneigenschaften frühzeitig erkennen und Maßnahmen beinhalten, diese im Bauablauf zu kompensieren.

Abbildung 12: Darstellung der Entmischungsneigung eines Betons und des Baustellenvergleichswert

Hierfür ist es bedarf es geeigneter Prüfverfahren, die hinreichend schnell, sensibel und reproduzierbar die Veränderungen der Betoneigenschaften (z. B. Mischungsstabilität) auf der Baustelle erfassen können, um sie im Sinne einer Annahmeprüfung bewerten zu können. Im Falle einer Abweichung vom SOLL-Wert sind idealerweise im Vorfeld geeignete Maßnahmen zu definieren, wie auf die Veränderungen reagiert werden kann. So könnte im Rahmen der Erstprüfung eine Entmischungsneigung, wie in Abbildung 12 dargestellt, für die Soll-Zusammensetzung ermittelt werden. Auf der Baustelle würden dann Einzelwerte gegengeprüft. Weichen diese deutlich von der Soll-

Kurve ab, so muss entschieden werden, ob der Beton abgelehnt oder z. B. mit einer angepassten Verdichtungsintensität (geringere Frequenz und Amplitude) oder Verdichtungdauer eingebaut werden kann. Geeignete Prüfmethoden werden aktuell entwickelt, vgl. [11], [12]. Hierüber wird in weiteren ibausil-Beiträgen berichtet.

5. Fazit

Im vorliegenden Beitrag wurde die Robustheit als Schlüssel für die zielsichere Ausführung von Hochleistungsbetonen näher betrachtet. Dabei umfasst der Begriff Hochleistungsbeton ein breites Spektrum moderner Betone, die typischerweise durch hohe Fließmittelgehalte gekennzeichnet sind. Solche Hochleistungsbetone mit weisen eine erhöhte Sensibilität gegenüber Schwankungen der Umgebungs- und Verarbeitungsbedingungen sowie gegenüber Schwankungen der Ausgangsstoffe auf. Insbesondere kommt somit der Robustheit im Frischbeton eine besondere Bedeutung für die zielsichere Erreichung der gewünschten Bauteileigenschaften zu. Im Rahmen einer Definitionsklärung konnte gezeigt werden, dass die Robustheit eine Systemgröße darstellt und sich damit von anderen grundlegenden Betoneigenschaften, wie der Mischungsstabilität oder der Fließfähigkeit unterscheidet. Für eine ganzheitliche Betrachtung der Robustheit ist es daher erforderlich, neben der Betonzusammensetzung auch den Herstellungs- und Verarbeitungsprozess in die Beurteilung einzubeziehen. Für die Maßnahmen zur Steigerung der Robustheit konnten drei Grundprinzipien definiert werden. Diese wurden am Beispiel fließfähiger Betone und dem Störeinfluss von Wassergehaltsschwankungen sowie der Überverdichtung im Herstellprozess auf die Konsistenz und Mischungsstabilität der Betone näher erläutert:
Die Schaffung von „Puffer“ stellt einen wichtigen betontechnologischen Ansatz dar. Durch einen Mehlkornüberschuss, durch eine zusätzliche granulometrische Abstimmung mit weiteren Feinstoffen oder durch Verwendung von stabilisierenden Zusatzmitteln können Schwankungen des Wassergehaltes effektiv kompensiert werden. Für die hierbei erforderlichen Abstimmungen der Betonzusammensetzung wurden geeignete Methoden vorgestellt.
Um solche Konzepte baupraktisch umsetzen zu können, ist es erforderlich, dass auch entsprechende Ausgangsstoffe und Silokapazitäten im Herstellwerk zur Verfügung stehen.
Ergänzend muss durch Festlegungen in einem Qualitätssicherungsplan eine mögliche Störfallsituation vorausgedacht werden. Dabei kann insbesondere durch Schaffung von Redundanzen (Ersatzgeräte) oder durch die Erstellung von Regelkreisen die Robustheit gesteigert werden. Um entsprechende Regelkreise überhaupt installieren zu können, bedarf es zwingend geeigneter Prüfverfahren, die es ermöglichen, auch auf der Baustelle ausreichend schnell und sicher eine Beurteilung im Sinne einer Annahmeprüfung durchzuführen. Hierzu laufen weitere Forschungsprojekte (gemeinsam mit der RUB und der BAW), über die an anderer Stelle auf dieser ibausil berichtet wird.
Für eine zielsichere Ausführung anspruchsvoller Betonierarbeiten ist es insbesondere beim Einsatz von Hochleistungsbetonen, aber auch zunehmend bei Normalbetonen, die mit PCE-Fließmitteln hergestellt werden, erforderlich, die Robustheit in den Entwurfs- und Regelungsprozess als wichtige Kenngröße zu berücksichtigen, die es auch entsprechend einzupreisen gilt.

Literatur

[1] BAW-Brief 01/2015: Probleme mit der Mischungsstabilität von Beton, 2015

[2] Höveling, H.: Robustheit von Selbstverdichtendem Beton (SVB), Dissertation, Hannover, 2005

[3] Knoll, F.; Vogel, T.: Design for Robustness. Structural Engineering Documents, No. 11, IABSE Zurich, Switzerland, 2009

[4] Baker, J. W.; Schubert, M.; Faber, M. H.: On the assessment of robustness. Structural Safety 3/2008, S. 253-267

[5] Gerlach, J.; Steinborn, T.: Robustheit notwendiges Entwurfskriterium beim Bauen mit Beton?!, Beitrag in: Schriftenreihe des Instituts für Baustoffe, Heft 12: Festschrift Ludger Lohaus zur Vollendung des 60. Lebensjahres, Hannover, 2014

[6] Taguchi, G.: Introduction to quality engineering: designing quality into products and processes. Asian Productivity Organization, Tokyo, Japan, 1986

[7] Breitenbücher et al.: Randbedingungen für das zielsichere Erreichen projektierter Betoneigenschaften im moderner 5-Stoff-System diverser Betonausgangsstoffe. Abschlussbericht zum IGF-Forschungsvorhaben 17517 N, Bochum / Düsseldorf, 2015

[8] Lowke, D.: Sedimentationsbeständigkeit und Robustheit Selbstverdichtender Betone. Optimierung auf Basis der Modellierung der interpartikulären Wechselwirkungen in zementbasierten Systemen. Dissertation, Schriftenreihe des DAfStb, Heft 611, 2014.

[9] Höveling, H.: Frischbetontechnologie für SVB und andere Hochleistungsbetone, 45. Forschungskolloquium des DAfStb, Wien, 2005, S. 105-108

[10] Abebe, Y.A.: Flowable and Stable Concrete – Design, Characterization and Performance Evaluation, Dissertation, Hannover, 2017

[11] Begemann, C.; Cotardo, D.; Lohaus, L.: Mischungsstabilität fließfähiger Betone: Konzeption und Prüfung, Bautechnik, Volume 95, issue 4, S. 316- 323

[12] Lohaus, L.; Begemann, C.: Fließfähige Betone mit erhöhter Pump- und Rüttelstabilität – Betonentwurf, Verarbeitungstechnik, Regelung, Abschlussbericht zum IGF-Forschungsvorhaben 18345 N, Hannover / Berlin, 2018

[13] Westendarp, A.: Anforderungen an die Betontechnik aus der Sicht eines öffentlichen Bauherrn, in Beton 65 (2015) H. 12, S. 584–589

[14] Müller, C. et al.: Betonbau im Wandel, in Beton 66 (2016), H. 1, S. 10 – 17

[15] Krell, J.: Robuste Betone – Bewertungen aus der Praxis, in Tagungsband zur 8. Betonfachtagung Nord, Hannover, 2017, S. 155 – 167

[16] Bericht über 14. Dresdener Betontag, in Beton 67 (2017), H. 6, 237f

[17] Gläser, T.: Optimierung der Wassereffizienz von Mörtelzusammensetzungen als Basis für den Entwurf von Hochleistungsbetonen, Dissertation, Berichte aus dem Institut für Baustoffe, Heft 17, Hannover, 2017

Ansprechpartner:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Ludger Lohaus lohaus@baustoff.uni-hannover.de

Institut für Baustoffe
Leibniz Universität Hannover
Appelstraße 9a
30167 Hannover

Christian U. Grosse, Oliver Lieleg, Fabian Malm

Bio-modified mortar with hydrophobic and self-healing properties – development and testing

1. Introduction

In the last decade, several research projects aimed to enhance material properties of cementitious materials by using bio-inspired techniques. Biofilms plays a significant role modifying them by altering their mineralized nanostructures, such as ettringites, and by adding self-healing properties [Grosse et al. 2017]. Both techniques will be presented here in brief and most attention is put into the testing of the properties, what plays a major role for the design and for a proof of activation of new properties. Without such a proof, the acceptance of these new materials will be difficult or at least delayed.

Fig. 1: The hybrid mortar exhibits increased roughness as determined by light profilometry images. bc denotes the biofilm content, and wc denotes the water/cement ratio. Sq values represent the root-mean-square roughness of the samples and Sdr values the developed interfacial area ratio. As shown by the schematic in the lower part of the figure, these topological changes are responsible for the increased wetting resistance of hybrid mortar. Due to the stimulation of crystal growth on the inner and outer surfaces, the material acquires an increased roughness, which increases the wetting energy of a water droplet and, consequently, the contact angle [Grumbein et al. 2016].

2. Bio-modified mortar

2.1 Hydrophobic mortar

A hybrid mortar material was developed [Grumbein et al. 2016] in which biomineralization processes were stimulated by adding a biological component, i.e. bacterial biofilm, to the anorganic mix. The mixed material exhibits an increased roughness on the microscale and the nanoscale (Fig. 1), and on both the outer and inner surface. Similar to the Lotus effect, the hybrid mortar not only resists wetting but also suppresses the uptake of water by capillary forces. Hydrophobic hybrid mortar cannot only be obtained by using freshly harvested biofilms as an admixture, but also when the biological component is added as a lyophilized powder during the casting process. This may facilitate a later scale-up of the material production process and thus open avenues for applications in civil engineering. Such techniques have been developed in cooperation with the Biomechanics group of Prof. Oliver Lieleg at the Technical University of Munich. The task of the Non-destructive Testing group was the characterization of the material and their mechanical properties using mainly non-destructive testing techniques.

2.2 Self-healing mortar

Autogenous and autonomous healing mechanisms for mortar and concrete have been widely studied in the past by several research groups. In the frame of a collaborative research project called *Healcon* (www.healcon.eu) sponsored by the European Commission bacteria based self-healing of mortar and concrete was further developed and applied to structures on the laboratory and structural level. This EU-FP7 project was managed by the University of Ghent in Belgium and co-supervised on the academic side by the Technical University of Delft in The Netherlands. The task of the Technical University of Munich in this project was the characterization of the material and its performance as well as the activation of the self-healing agents using non-destructive testing (NDT) methods.
Properties obtained by NDT will be presented for both material mixes, i.e. bacteria-based self-healing mortar/concrete and biofilm-based hybrid mortar with hydrophobic properties.

Fig. 2: Characterization using vibrational analysis techniques determining the Young's Mo applied to self-healing concrete (left) [Grosse & Malm 2016] and hydrophobic mortar (right) [We 2016]. Left: Comparison of reinforced concrete specimens with embedded glass capillaries fillec polyurethane (PU1-4) and control sample (REF EC3) in three different states. Standard deviati the measurement accuracy is represented by the error bars. Right: Effect of mass of biofilm rega dynamic modulus in flexural, longitudinal and shear mode. The error bars denote the star deviation as obtained from 3 independent measurements.

3. Characterization of self-healing mortar and concrete using NDT

For early age cracks, a non-elastic repair material can be proposed, such as calcium carbonate precipitated by bacteria. There are two major tasks for NDT methods to be applied in this environment. During the development of a new material with self-healing abilities, it is essential to obtain as much information as possible about its performance to design new mixes properly. NDT methods have the potential to evaluate fractures in concrete as well as its elastic properties (Young's modulus, Fig. 2) and can also monitor the release of healing agents or the loss and regain of properties including gas or water tightness.
With bacteria-based healing techniques only a sealing of cracks can be achieved. To "heal" the cracks closing permanently the crack surfaces and to regain strengths polymer-based healing agents have to be used instead or in addition to biofilms. As the cracking of mortar and concrete is a major concern regarding degradation, the observation of existing and new cracks and their performance is essential regarding self-healing. Acoustic emission (AE) analysis techniques [Grosse & Ohtsu 2008] can efficiently be applied to monitor the cracking and sub-sequentially their closure through the healing agents. The opening of a crack (and also the friction of existing crack surfaces) is accompanied by the radiation of elastic waves (acoustic emissions) being recorded by an array of AE sensors. As an example of a much larger experimental test series, the results obtained from beams with dimensions of 150 x 150 x 550 mm and loaded in a conventional Three-Point-Bending test are shown in Fig. 3. A set of control group specimens without healing agents were prepared as well as some with the same geometry and encapsulated polymeric healing agents. For these preliminary experiments, capillaries of relatively large size (length: 100 mm) were used, while during the project much smaller capsules have been developed for later field applications. Glass capillaries with an inner diameter of 4 mm filled with PUR (polyurethane) have been placed in the middle section of the test specimens (upper left graph in Fig. 3). A 16-channel transient recorder was used as an A/D converter to record the data and to store full AE waveforms. The experiment was controlled using a *crack mouth opening displacement sensor*. The AE activity during the initial and final loading is shown in the two right hand graphs of Fig. 3 for a concrete specimen with encapsulated polymeric healing agents (PUR) along with loading curves. During initial loading (upper right graph), many AEs occur with high energies in the peak and post-peak period due to fracture processes. Throughout reloading a reference specimen without healing agents no strength regain is detected. Only a few AEs with lower energies are observed [Grosse & Malm 2016]. The PUR specimen instead reveals a regain in strength and an increased number of AEs with higher energies (lower right graph in Fig. 3).

Fig. 3: Concrete beam with encapsulated self-healing agents using four pairs of capillaries in the middle of the beam (left) and initial (upper right) and re-cracking after reload (bottom right) as observed with AE techniques along with load curves.

A few AE events with significantly higher energy compared to the majority of events occurred during the first loading cycle indicating the breakage of the capsules and the activation of the healing agents. Using AE analysis techniques, this activation and the spatio-temporal development of fracture processes can be monitored. The size of the rebonded (glued) crack flanks and the quality of the bond are responsible for the finally reached level of strength regain. In this way, the AE technique is able to observe these processes in detail. A precise localization of the acoustic events gives additional insights into the healing process [Snoeck et al. 2018] but depends essentially on the sensor placement and the sensitivity of the recording equipment. Such investigations can be accompanied by vibrational testing techniques (Fig. 2 left) and ultrasound [Grosse & Malm 2016].
Non-polymeric healing agents (i.e. biofilms) can also be "encapsulated" in a way that a biofilm suspension saturates clay aggregates as they are known from concrete aggregates improving the freeze-thawing resistance and from lightweight concrete (expanded clay aggregate; Blähton). Similar results but with a much lower AE activity are observed using these aggregates for the sealing of cracks.

4. Characterization of a hybrid biofilm-based hydrophobic mortar using NDT

Hydrophobic properties can be quantified by measuring the contact angle. Since a very high contact angle for water droplets on biofilms formed by the bacterium *Bacillus subtilis* was found, this biofilm was used as an additive to a standard mortar mix. However, even when hydrophilic biofilm is used as an additive, the surface roughness of the hybrid mortar is altered in a way known from Lotus leaves. One objective of a

preliminary study was to determine the optimal mix of a hydrophobic mortar that yields the highest wetting resistance. For this purpose, two independent parameters have been altered: the biofilm content (b/c) and the water/cement ratio (w/c). The b/c values represents the ratio of wet biofilm mass with respect to the dry mass of inorganic cement. In the initial experiments, 2% of biofilm was added to a mortar mix with w/c = 0.5. The contact angle of water on HM samples with lower and higher b/c, i.e., b/c = 1%, 1.5%, 2%, 2.5%, and 3%, was determined and the results are summarized in Fig. 4.

Fig. 4: Comparison of hybrid mortar samples with different compositions according to their wetting restistance. At w/c = 0.5, the contact angle is the highest when 2.5% (w/w) of biofilm is added. When w/c is increased, the wetting resistance slightly decreases. A high wetting resistance of the hybrid mortar is also observed toward wetting with saltwater droplets (600 mM NaCl). When lyophilized biofilm is used, the wetting resistance of the hybrid samples is even higher because now larger amounts of biofilm can be added without compromising the mechanical integrity of the samples. The blue dashed line denotes the contact angle of a water droplet on polytetraflourethylen (PTFE) for comparison [Grumbein et al. 2016].

During these experiments, the optimal mixing quantities were determined to get the best relation of wetting resistance and biofilm admixture in respect to their mechanical properties. A focus was put on the setting and hardening process (workability) of the mix, its temperature evolution (maturity) and the final elastic properties (Young's modulus) (Fig. 2 right). Future research on the industrial applicability of this hybrid mortar material will also have to address its stability after exposure to different environmental challenges such as high and low temperatures, prolonged contact with water, acidic liquids, oil and other chemicals.

5. Conclusion and Outlook

Bacteria-based self-healing mortar and concrete is discussed as a break-through material for next generation of sustainable constructions. However, it has certainly drawbacks if it is facing cracks under dynamic load. For these purposes, elastic polymeric healing agents (polyurethane PUR or Epoxy resin based) are suggested that

are encapsulated in micro-capsules. However, there are challenges associated with the encapsulation process.

To further improve the permeability properties of mortar and concrete, a hydrophobic hybrid mortar was developed and a patent process is underway. Whereas such a biofilm-based material can be a preliminary barrier for harmful fluids leading to degradation, the self-healing properties can establish a second barrier to close cracks - in particular in the early age of the material. There is still a certain way to go to obtain a material able to be used in practice. Doing so, the two bio-inspired techniques discussed here can be combined – according evaluations are ongoing. Non-destructive testing methods will, however, play a significant role to design the best hydrophobic self-healing bio-modified cementitious material.

6. References

C.U. Grosse, M. Ohtsu (2008) (eds.): *Acoustic Emission Testing in Engineering - Basics and Applications*. Springer publ., Heidelberg (2008), ISBN: 978-3-540-69895-1, 404 p.

C.U. Grosse, F. Malm (2016): *Combination of Inspection and Monitoring Techniques for the Detection of Fractures in Concrete with Self-Healing Properties*, Proc. 9th Int. Conf. FraMCoS-9, Berkeley, California.

C.U. Grosse, O. Lieleg, F. Malm, A. Wenzler (2017): *Self-healing vs. hydrophobic bio-modified mortar – pros and cons of both materials concerning mechanical properties*. Proc. 6th Int. Conf. on Self-Healing Materials (ICSHM), Friedrichshafen/Germany, 25.-28. Juni 2017.

S. Grumbein, D. Minev, M. Tallawi, K. Boettcher, F. Prade, F. Pfeiffer, C.U. Grosse, and O. Lieleg (2016): *Hydrophobic Properties of Biofilm-Enriched Hybrid Mortar*. Adv. Mater. 28 (37), 8138–8143.

D. Snoeck, F. Malm, V. Cnudde, C.U. Grosse, K. Van Tittelboom (2018): *Validation of Self-Healing Properties of Construction Materials through Non-Destructive and Minimal Invasive Testing*. Adv. Mat. Interfaces. DOI: 10.1002/admi.201701314 (accepted).

A. Wenzler (2016): *Thermische und mechanische Belastbarkeit von wasserabweisendem Hybridmörtel*. Semesterarbeit, Technische Universität München, Professur für Biomechanik. 41 S.

Contact:

Prof. Dr.-Ing. habil. Christian U. Grosse
Lehrstuhl für Zerstörungsfreie Prüfung der Technischen Universität München
Baumbachstr. 7
81245 München, Germany
Email: grosse@tum.de

Krivenko P., Kyrychok V., Guzii S.
Scientific Research Institute for Binders and Materials, Kyiv National University of Construction and Architecture, Povitroflotskii prospect, 31, Kyiv 03037 Ukraine

Protection of concrete from sulfate corrosion using self-healing alkaline aluminosilicate coatings

1. Indroduction

Durability of reinforced concrete structures depends not only on the properties of materials, but also on the environmental factors in which the facilities are operated. Most often, the causes of damage are corrosion processes, arising from the negative impact of environment. Especially acute they are manifested in the operation of engineering structures. The most vulnerable to corrosion are roads and bridges exposed to joint exposure to moisture and frost. Also, they are destroyed by the application of aggresive reagents, because of the emission into the atmosphere of exhaust gases motor transport and industrial emissions. As a result of gas corrosion, metal and reinforced concrete elements occur frequent collapse sewer collectors. Also aggressive underground parts of buildings. At the moment, approximately 75% of building structures are subject to the destructive effect of aggressive media [1-3].
This article covers the results of research and development of protective materials high corrosion resistance obtained using alkaline aluminosilicate, scientific foundations of which were developed by Professor V.D. Glukhovsky and his followers. Characteristic function of artificial stone made using alkaline aluminosilicate stone that major structural phases are minerals that are similar to natural inorganic polymers frame structure (zeolite and feldspathoid types) [4-5]. Technology directed synthesis of zeolite - like compounds in the hydration products of alkaline aluminosilicates, scientists developed SRIBM comprises forming the initial stage of cementing finely divided phase in the amorphous state, wherein the alkaline compound are chemically bonded to the water-insoluble aluminosilicate complexes [6-8].
In the process of hardening at normal temperature and pressure, these complexes have a polymer with high adhesion properties to various substrates. Significant structure type zeolite products which strongly basic alkaline chemical compounds within the described formula $[Me((-SiO_2)_z-AlO_2-)_n]\cdot mH_2O$, where z – 1,2,3; Me – K^+ or Na^+ cation; n – degree of polycondensation [9-10]. A characteristic feature of the alkaline aluminosilicate of the structural formula $Me_2O\cdot Al_2O_3\cdot mSiO_2\cdot nH_2O$ is that by changing a ratio of the basic oxides: SiO_2/Al_2O_3 is more than 4, and the inclusion of fillers can be acid-resistant anticorrosive coating designed operating in the pH range from 3 to 5.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Metakaolin, microsilica and sodium silicate were taken for making protective coatings from the alkaline aluminosilicate of the $(0.8Na_2O+0.2K_2O)\bullet Al_2O_3\bullet 4.5SiO_2nH_2O$ composition. A designed ratio of basic oxides: SiO_2/Al_2O_3, Me_2O/Al_2O_3 and H_2O/Al_2O_3

in alkaline aluminosilicate was taken as recommended in [9-10]. Basalt scales, ground quartz sand and hardener were used as fillers.

2.2. Experimental Process

Before mixing the mortar, the liquid and dry parts of the coating were separately prepared. The liquid part included: the alkaline component and its chemical modifiers, to the dry one - the components of the binding, organic additives and fillers. The support components were injected to a dry portion in an amount of 1-3% by weight of the binding agent in the mixture, namely the total mass of liquid alkaline component and dry constituent binders. After preparing the liquid and dry parts of the coating, they were thoroughly mixed together using a HOBART mixer, and the dissolution of the mortar mixture was studied, and samples 40x40x160mm were formed. The hardening of the coating was carried out for 28 days at a temperature of 20±2°C: the first day in the molds, after which the decomposition and placement of samples in a wet environment were W=95±5%.
Corrosion resistance of alkaline aluminosilicate coating on concrete samples studied (C30/35) dimensions 40x40x160mm. After curing, the protective coating samples with ravine - coated and uncoated placed in a bath with a nonaggressive (drinking water) and aggressive (solutions of salts) medium in parallel so as to provide uniform access to the aggressive environment samples from all sides with a ratio of the volume of solution in aggressive cubic centimeters to 1 cm^2 of the surface of the sample is at least 5:1. The required number of samples for estimating the corrosion resistance of each coating composition of the medium and the period of the test was not less than 3. Corrosive medium pH of the solution baths of universal indicator paper was monitored every 7 days. As the change in pH in the bath salts added fresh solutions for alignment values specified pH aggressive environments.
To simulate the predicted lifetime and durability of protective coatings for different characteristics of aggressive media, it was chosen to investigate these indices when applying protective coatings in the thickness of 1, 2, 3 mm. Holding samples occurred within 360 days of testing samples for bending strength in parallel were aggressive solutions and the water on 90, 180, 270, 360 a day. The efficiency of the developed protective coatings evaluated corrosion resistance and permeability of concrete protected from aggressive sulphate environment in the concrete structure.
In view of the above, the impact of research on the thickness of the applied coating for corrosion resistance of concrete samples protected in aggressive environments as aggressive media was elected aqueous Na_2SO_4, $MgSO_4$ and $(NH_4)_2SO_4$ concentration of SO_4^{2-} - 30 000 mg/l a highly aggressive impact - HA3, according to EN 206:2013 "Concrete - Specification, performance, production and conformity".
For correct assessment of efficiency of protective coatings developed in parallel with studies secure corrosion resistance concrete samples were also studied corrosion resistance of unprotected concrete identical composition and under the same conditions. The corrosion resistance of samples of protected and unprotected concrete was estimated by comparing their flexural strength $R_{f(a)}/R_{f(b)}$ - before and after holding the samples in aggressive environments.

3. Results and discussion

The durability of coatings that are intended to protect concrete from aggressive environments is determined by their operational properties, compatible work with

concrete and efficiency of use. Taking into account all these parameters and developing corrosion resistance models, it is possible to calculate the predicted durability of the developed protective coating. The results of these studies are presented in tables 1, 2, 3 and described by the graphs shown in Figures 1, 2 and 3.

Tab.1:
Corrosion resistance of samples of unprotected and protected concrete $R_{f(a)}/R_{f(b)}$ in solution of Na_2SO_4 with concentration of SO_4^{2-} - 30 000 mg/l

Protection of concrete	Duration of tests [days]				
	0	90	180	270	360
	$R_{f(a)}/R_{f(b)}$				
Unprotected concrete	1,00	1,05	0,88	0,72	0,51
Protective coating 1mm	1,00	0,98	0,96	0,95	0,93
Protective coating 2mm	1,00	1,00	0,98	0,97	0,95
Protective coating 3mm	1,00	1,00	0,99	0,98	0,98

Fig.1: Change flexural strength $R_{f(a)}/R_{f(b)}$ - before and after holding the samples of protected and unprotected concrete in aggressive solution of Na_2SO_4 with concentration of SO_4^{2-} - 30 000 mg/l

An analysis of the corrosion resistance of samples of protected and unprotected concrete with their resistance in aqueous sodium sulfate solution (Figure 1), indicates a sharp decrease in the stability of samples of unprotected concrete after 90 days of aging in an aggressive environment. Also, a noticeable short-term increase in the strength of bending samples of unprotected concrete, which is due to crystallization in the pores of neoplasms of etringitis or taumasite, which contributes to increasing the density of the structure of the stone. The coefficient of corrosion resistance of unprotected concrete after 360 days of holding in sodium sulfate is 0.51, that is, the loss of strength is almost 50%. Protected concrete with alkaline aluminosilicate coating,

after 360 days of retention in sodium sulfate, is characterized by high corrosion resistance - 0,93-0,98, depending on the thickness of the applied protective coating.

Tab.2:
Corrosion resistance of samples of unprotected and protected concrete $R_{f(a)}/R_{f(b)}$ coated in a solution of $MgSO_4$ with concentration of SO_4^{2-} - 30 000 mg/l

Protection of concrete	Duration of tests [days]				
	0	90	180	270	360
	$R_{f(a)}/R_{f(b)}$				
Unprotected concrete	1,00	1,08	0,87	0,70	0,46
Protective coating 1mm	1,00	1,02	0,98	0,94	0,91
Protective coating 2mm	1,00	1,00	0,98	0,95	0,93
Protective coating 3mm	1,00	1,00	0,98	0,97	0,96

Fig.2: Change flexural strength $R_{f(a)}/R_{f(b)}$ - before and after holding the samples of protected and unprotected concrete in aggressive solution of $MgSO_4$ with concentration of SO_4^{2-} - 30 000 mg/l

Figure 2 shows the dependence of the coefficient of corrosion resistance of samples of protected and unprotected concrete, depending on the duration of their containment in aqueous solution of magnesium sulfate. The coefficient of corrosion resistance of samples of unprotected concrete after 360 days is 0.46, hence it is characterized by reduced bending strength by more than 50%. The short-term increase in the strength characteristics of the stone is expressed more clearly, in comparison with the action of sodium sulfate, which may be due to the crystallization in the pores, in addition to the ethengite and taumasite of the additionally difficult soluble magnesium hydroxide - brucite. Protected concrete with alkaline aluminosilicate coating is characterized by high corrosion resistance - 0,91-0,96, depending on the thickness of the applied protective coating.

Tab.3:
Corrosion resistance of samples of unprotected and protected concrete $R_{f(a)}/R_{f(b)}$ coated in a solution of $(NH_4)_2SO_4$ with concentration of SO_4^{2-} - 30 000 mg/l

Protection of concrete	Duration of tests [days]				
	0	90	180	270	360
	$R_{f(a)}/R_{f(b)}$				
Unprotected concrete	1,00	0,98	0,85	0,54	0,34
Protective coating 1mm	1,00	0,99	0,96	0,92	0,90
Protective coating 2mm	1,00	1,00	0,97	0,94	0,93
Protective coating 3mm	1,00	1,00	0,98	0,96	0,95

Fig.3: Change flexural strength $R_{f(a)}/R_{f(b)}$ - before and after holding the samples of protected and unprotected concrete in aggressive solution of $(NH_4)_2SO_4$ with concentration of SO_4^{2-} - 30 000 mg/l

Analyzing the corrosion resistance of samples of protected and unprotected concrete with their resistance in aqueous solution of ammonium sulfate, it should be noted that samples of unprotected concrete for 360 days lose strength characteristics almost three times - 0.34. Short-term increase in strength parameters was not found, which may be due to the presence in aggressive environment besides sulfates, also ammonium, which accelerates the processes of destruction of concrete. In contrast to the samples of unprotected concrete, the protected concrete samples protected by the coatings are characterized by high corrosion resistance in the solution of ammonium sulfate - 0,90-0,95, depending on the thickness of the applied protective coating.
The effectiveness of using the developed coating for the protection of concrete was estimated, in addition to the coefficient of corrosion resistance of samples of protected concrete, the depth of penetration of sulfates from aggressive media into the concrete structure. After holding the samples of protected and unprotected concrete, they were

cut using a diamond-shaped angle grinder. Subsequently, the microstructure of the samples was investigated and the depth of penetration of the sulfates was determined by the method of comparing the amount of sulfates in the concrete structure using an electron-probe analysis.
The using this method, protective coatings and unprotected concrete samples that were held in aggressive solutions of sodium, magnesium and ammonium sulfates with a concentration of SO_4^{2-} - 30 000 mg/l for 360 days were investigated. According to this method, depth was determined, which further identified the number of SO_3 groups and calculated its mean value, that is, determined the depth of penetration of sulfates from the aggressive medium.

Tab.4:
Depth of penetration sulfates from the aggressive solution for 360 days with concentration of SO_4^{2-} - 30 000 mg/l

Protection of concrete	Depth of penetration sulfates [mm]		
	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$(NH_4)_2SO_4$
Unprotected concrete	6,45	5,80	7,60
Protective coating 1mm	1,42	1,27	1,54
Protective coating 2mm	0,69	0,40	0,67
Protective coating 3mm	0,16	0,12	0,18

Fig.4: Depth of penetration of sulfates into samples from concrete withstand them for 360 days in aggressive solution with concentration of SO_4^{2-} - 30 000 mg/l

Analyzing the diagrams given in Figure 4 it can be concluded that the application of protective coating on concrete with a thickness of 3 mm practically isolates the penetration of sulfates from aggressive media into concrete structure, which excludes the possibility of its destruction due to their interaction.

Reducing the thickness of the coating to 1 millimeter after the samples are kept for 360 days in sulfate media of highly aggressive influence - XA3, partially passes sulfates to a depth of up to 1.6 mm, which is 4 times less than that of unprotected concrete. The permeability of sulfates at such a thickness of the coating is due to the unevenness of its application. The penetration of sulfates from sulfate media of highly aggressive influence - XA3 in unprotected and protected samples of concrete decreases in a number $(NH_4)_2SO_4$>Na_2SO_4>$MgSO_4$>, which is explained by the chemical activity of their cations.
Providing corrosion resistance and the effectiveness of using the developed coatings is based on the creation of a corrosion-resistant matrix. This is due to the structure formation in the composition of artificial stone hydrate neoplasms such as feldspathoids and zeolites as heulandite, chabazite, cancrinite, faujasite and thomsonite. These phases are capable of self-healing the stone [11] by the cation exchange method in their structural formulas with the absorption of the aggressive ions: SO_4^{2-}, NH_4^+, Mg^{2+}. Such phases include feldspathoids with SO_4^{2-}-ions as Cancrinite $(Na,Ca)_8(Al_6Si_6)O_{24}(CO_3,SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, Biachellaite $(Na,Ca,K)_8(Si_6Al_6O_{24})(SO_4)_2(OH)_{0.5} \cdot H_2O$, Franzinite $(Na,K)_6Ca_2(Al_6Si_6O_{24})(SO_4)_2 \cdot 0.5H_2O$, Farneseite $(Na,Ca,K)_{56}(Al_6Si_6O_{24})_7(SO_4)_{12} \cdot 6H_2O$ and zeolites with NH_4^+-ions as Ammonium-Heulandite $[(NH_4)_2Ca]_2Al_4Si_{14}O_3 \cdot 12H_2O$, Ammonium-Chabazite $[(NH_4)_2Ca]Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$, Ammonium-Thomsonite $(Na,NH_4)Ca_2[Al_5Si_5O_{20}] \cdot 6H_2O$ and zeolites with Mg^{2+}-ions as Faujasite-Mg $(Mg,Na_2,Ca)_{3.5}[Al_7Si_{17}O_{48}] \cdot 32H_2O$, Chabazite-Mg $(Mg_{0.7}K_{0.5}Ca_{0.5}Na_{0.1})[Al_3Si_9O_{24}] \cdot 10H_2O$, Ferrierite-Mg $(Mg,Na_2,K_2,Ca)_{3\text{-}5}Mg[Al_{5\text{-}7}Si_{27.5\text{-}31}O_{72}] \cdot 18H_2O$. That explains their high resistance and ability to self-healing and protect concrete from the influence of aggressive media and ensures their high durability of protective coatings on their basis.

4. Conclusions

Comparison of corrosion resistance and permeability of sulphates of protected and unprotected concrete samples allows us to recommend developed coatings for protection of concrete from weak, medium and highly aggressive sulfate aggressive when performing construction work in winter and summer conditions. The optimal composition of the protective coating for concrete based on the modified alkaline aluminosilicate binder, characterized by the regulated technological properties of the mortar mixture, is developed: the tensile strength 20 cm, the shelf life of ≥90 minutes, the water retention capacity ≥95% and the high performance characteristics: compression strength ≥40, 0 MPa, bending strength ≥8,0 MPa, adhesion strength ≥ 1,2 MPa, water resistance W10, frost resistance F300.
The durability and efficiency of using the developed coating on the basis of alkaline aluminosilicate binder for protection of concrete from aggressive sulfate media was investigated and corrosion resistance of samples of protected concrete after exposure for 360 days in aggressive aqueous solutions of sulfate salts with concentration in the calculation of SO_4^{2-} - 30 000 mg/l, is ranked in the following order Na_2SO_4> $MgSO_4$> $(NH_4)_2SO_4$, and the permeability of the sulfates in the concrete structure decreases in a order $(NH_4)_2SO_4$>Na_2SO_4>$MgSO_4$>.

5. Acknowledgement

The authors are grateful to the scientific cooperation with COST Action CA15202 “Self Healing concrete: the path to sustainable construction” of the development of this research direction in building materials science.

References

[1] Stark J. Dauerhaftigkeit von Beton: Der Baustoff als Werkstoff / J. Stark, B. Wicht // Baupraxis Weimar, 2001. – 340 p.

[2] Dyer T. Concrete Durability. – Taylor Francis Ltd, 2014. – 447 p.

[3] Page C. L. Durability of Concrete and Cement Composites / Page C. L., Page M. M. – Elsevier, 2007. – 416 p.

[4] Kryvenko, P. Influence of the ratio of oxides and temperature on the structure formation of alkaline hydro-aluminosilicates [Text] / P. Kryvenko,V. Kyrychok, S. Guzii // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 5 (83). – P. 49–57. doi: 10.15587/1729-4061.2016.79605

[5] Kyrychok, V. Influence of Temperature on Structure Formation Processes Geocements for Rehabilitation of Concrete [Text] / V. Kyrychok, R. Drochytka, P. Kryvenko // Advanced Materials Research. – 2015. – Vol. 1122. – P. 111–114. doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.1122.111

[6] Guzii, S. G. Rehabilitation of Concrete Surfaces of Hydropower Engineering Structures Deteriorated by Soft Corrosion and Cavitation [Text] / S. G. Guzii, R. Hela, V. I. Kirichok // Advanced Materials Research. – 2013. – Vol. 688 – P. 107–112. doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.688.107

[7] Kryvenko, P. Sulfate Resistance of Alkali Activated Cements [Text] / P. Kryvenko, S. Guzii, O. Kovalchuk, V. Kyrychok // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 865. – P. 95–106. doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.865.95

[8] Krivenko, P. V. Geocement-based Coatings for Repair and Protection of Concrete Subjected to Exposure to Ammonium Sulfate [Text] / P. V. Krivenko, S. G. Guzii, V. I. Kyrychok // Advanced Materials Research. – 2014. –Vol. 923. – P. 121–124. doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.923.121

[9] D. W. Breck Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, 1974. – 781 p.

[10] Barrer, Richard Maling, Hydrothermal Chemistry of Zeolites. London: Academic press, 1982. – 360 p.

[11] Chernyavsky V.L. Adaptation of abiotic systems: concrete and reinforced concrete. – Dnipropetrovsk National University of Railway Transport Publishing, 2008. – 412 p.

Autors:

DSc(Eng) Prof. Pavel Krivenko
Scientific Research Institute for Binders
and Materials, Kyiv National University
of Construction and Architecture
Povitroflotskyi pr., 31, Kyiv 03037 Ukraine
pavlo.kryvenko@gmail.com

J. Researcher Volodymyr Kyrychok
Scientific Research Institute for Binders
and Materials, Kyiv National University
of Construction and Architecture
Povitroflotskyi pr., 31, Kyiv 03037 Ukraine
v.kyrychok@gmail.com

S. Researcher Sergii Guzii
Scientific Research Institute for Binders
and Materials, Kyiv National University
of Construction and Architecture
Povitroflotskyi pr., 31, Kyiv 03037 Ukraine
sguziy@ukr.net

**Dirk Lowke, Enrico Dini, Arnaud Perrot,
Daniel Weger, Christoph Gehlen, Benjamin Dillenburger**

Partikelbett-3D-Druckverfahren für den Betonbau – Möglichkeiten und Herausforderungen

Zusammenfassung

In diesem Artikel wird eine Übersicht über verschiedene Partikelbett-3D-Druckverfahren vorgestellt, welche zur Herstellung von Betonelementen geeignet sind. Es wird eine Systematik vorgeschlagen, welche sowohl die direkte Herstellung von Betonbauteilen als auch die Herstellung von Schalungen und die Herstellung von Verbundelementen mittels verlorener Schalungen berücksichtigt. Für den Betonbau werden vor allem die selektive Bindemittelaktivierung, die selektive Leimintrusion und das Binder Jetting als relevant angesehen. Im Beitrag werden gestalterische wie auch materialspezifische Aspekte gleichermaßen angesprochen. Anhand aktueller Forschungsergebnisse wird die Fluidinfiltration in das Partikelbett und deren Einfluss auf die Eigenschaften des erhärteten Materials diskutiert. Abschließend werden die ersten realisierten Anwendungen des Partikelbett-3D-Drucks vorgestellt, um das Potential dieser Technik im Betonbau zu unterstreichen.

1 Einleitung

Die additive Fertigung verspricht vollständig automatisierte Fertigungsprozesse, bei denen komplexe und individualisierte Bauteile möglich sind, ohne eine Steigerung der Produktionskosten hervorzurufen. Verglichen mit konventionellen Herstellungsmethoden haben additive Fertigungstechnologien den Vorteil, dass auch geometrisch komplexe Bauteile in kleiner Stückzahl wirtschaftlich hergestellt werden können. Damit scheint die additive Fertigung prädestiniert für das Bauwesen zu sein, wo Einzelstückfertigung und komplexe Geometrien an der Tagesordnung sind. Theoretisch kann Beton jegliche gewählte Form annehmen. Der Grund, warum sich heutige Betonkonstruktionen jedoch meist auf einfache Formen mit konstanten Querschnitten beschränken, sind die hohen Kosten der Freiformschalung. Der Automatisierungsgrad im Betonbau ist noch immer gering. Die Additive Fertigung hat das Potential dies zu ändern.

Wie auch andere additive Fertigungsverfahren, ermöglicht der Partikelbett-3D-Druck unter anderem die Herstellung von freigeformten Betonelementen ohne bauteilspezifische Schalungen oder Werkzeuge. Damit können auf den Kraftfluss oder die bauphysikalischen Anforderungen optimierte Betonbauteile problemlos hergestellt werden. Somit könnte diese Technologie das aktuelle Dilemma zwischen geometrischer Optimierung und steigenden Herstellungskosten auflösen und somit

auch nicht standardisierte Lösungen wirtschaftlich interessant machen. Dies würde das Spektrum der wirtschaftlich sinnvollen Formen erweitern. Im Lichte der ökologischen Herausforderungen der weltweit zunehmenden Bautätigkeiten könnten die Auswirkungen des 3D-Drucks in Kombination mit neuen Ansätzen der Baustofftechnologie ebenfalls immens sein: formoptimierte, multi-funktionale Betonbauteile lassen sich durch den gesenkten Materialbedarf schlanker ausführen und können Energieverluste von Gebäuden reduzieren. Durch Strukturoptimierung und den Einsatz additiver Fertigungstechniken kann der Materialeinsatz um bis zu 70% reduziert werden [1]. In Anbetracht der erheblichen Umweltauswirkungen der Bauindustrie (40% des weltweiten Energieverbrauchs, 38% der globalen Treibhausgasemissionen, 12% des weltweiten Trinkwasserverbrauchs und 40% der Abfallproduktion in den Industrieländern) und der Kohlendioxidemissionen durch die Herstellung von Zement (5-7% der globalen anthropogenen Kohlenstoffemissionen) hat die Einsparung von Material nicht nur eine hohe wirtschaftliche, sondern auch eine hohe ökologische Wirkung [2–6].
Darüber hinaus kann die Integration funktioneller Details oder Öffnungen für die Gebäudetechnik in Betonfertigteilen die Konstruktion vereinfachen. Zudem bietet der Partikelbett-3D-Druck völlig neue Möglichkeiten für die Gestaltung von Betonelementen.

Der Partikelbett-3D-Druck ist ein sich dynamisch weiterentwickelndes Feld. Ziel dieses Beitrags ist es, einen strukturierten Überblick über die bestehenden Ansätze zur Herstellung von Betonelementen zu geben, die zugrundeliegenden Prinzipien zu vergleichen und aktuelle Forschungsergebnisse sowie erste Anwendungsbeispiele zu diskutieren.

2 Verfahrens- und materialtechnische Klassifizierung des Partikelbett-3D-Drucks im Betonbau

Der Partikelbett-3D-Druck ist eine additive Fertigungstechnik zur automatisierten Herstellung von Freiformstrukturen auf Basis eines 3D-Computermodells. Wie bei anderen additiven Herstellungsprozessen wird das Produkt aus aufeinanderfolgenden Querschnittsschichten aufgebaut. Der Druckvorgang besteht aus zwei sich wiederholenden Arbeitsschritten: (1) Aufbringen einer Schicht aus trockenen Partikeln und (2) selektives Aufbringen einer flüssigen Phase auf das Partikelbett mittels eines Druckkopfes oder einer Düse, um die Partikel zu binden. Abschließend werden die nicht gebundenen Partikel entfernt. Sobald der Druckprozess abgeschlossen ist, kann die Festigkeit und Dauerhaftigkeit des Produkts bei Bedarf durch Infiltration oder Wärmebehandlung verbessert werden.

Für die Herstellung von Betonbauteilen mittels Partikelbett-3D-Druck lassen sich drei Hauptstrategien verfolgen: (1) direktes Drucken des Bauteils mit einem zement-basierten Material, (2) Drucken einer Schalung, welche anschließend mit herkömmlichem Frischbeton gefüllt und danach wieder entfernt wird, oder (3) Drucken

einer verlorenen Schalung, die mit dem eingebrachten Beton ein Verbundbauteil ausbildet, **Abb. 1**, entsprechend [7]. Die Schalung kann dabei aus zementgebundenen oder nicht-zementgebundenen Materialien wie Polymer-Sand-Verbundwerkstoffen hergestellt werden.

Abb. 1: Einteilung der Partikelbett-3D-Druckverfahren im Betonbau

Abhängig von den für den Druckprozess verwendeten Materialien können drei verschiedene Partikelbett-3D-Druckverfahren eingesetzt werden, **Abb. 2**:

- Selektive Bindemittel (Zement) Aktivierung

  Bei der selektiven Bindemittelaktivierung besteht das Partikelbett aus einem trockenen Gemisch aus sehr feiner Gesteinskörnung (typischerweise Sand < 1 mm) und Bindemittel. Bei Betonbauteilen wird üblicherweise Zement als Bindemittel verwendet. Der Zement wird lokal aktiviert, indem Wasser oder ein Wasser-Zusatzmittel-Gemisch in die Partikelpackung gesprüht bzw. gestrahlt wird und so eine Zementleimmatrix um die Gesteinskörnungspartikel gebildet wird.
- Selektive Leimintrusion

  Bei diesem Verfahren besteht das Partikelbett aus Gesteinskörnung (typischerweise mit einem mittleren Durchmesser ≤ 5 mm) ohne Bindemittel. Der Bindemittelleim bestehend aus Zement, Wasser und Zusatzmitteln wird mittels Düsen auf das Partikelbett aufgetragen. Um Bauteile mit ausreichender Festigkeit herstellen zu können, muss der Zementleim anschließend über die gesamte Höhe der Schicht in die Hohlräume zwischen den Partikeln eindringen.
- Binder Jetting

  Bei dem Verfahren des Binder Jettings wird ein flüssiges Bindemittel auf das Partikelbett aufgebracht. Beim 3D-Druck von Schalungen ist das Bindemittel typischerweise ein Harz, welches mit einem Härter im Partikelbett reagiert.

Im Vergleich zu anderen additiven Fertigungsverfahren im Bauwesen sind bei den Partikelbett-3D-Druckverfahren nahezu keine Einschränkungen hinsichtlich der Form des zu erstellenden Bauteils gegeben. Da auch die nicht aktivierten Partikel mechanisch stabil in einer Partikelpackung angeordnet sind, lassen sich geneigte Strukturen, Überhänge, Bögen, Gewölbe, Hängebalken oder Kragarme problemlos realisieren, vgl. z.B. **Abb. 3**. Ein weiterer Vorteil ist die hohe Auflösung der mit dieser Technik produzierten Bauteile, welche auch bei großen Objekten realisiert werden kann. Je nach Größe der Partikel sind Auflösungen bis zu 0,1 mm möglich. Zudem ist die Herstellungszeit unabhängig von der geometrischen Komplexität des Bauteils.

Selektive Bindemittel-(Zement-) Aktivierung | Selektive Leim-intrusion | Binder Jetting

GK Gesteinskörnung
B Bindemittel (Zement)
A Aktivator (Wasser)

B Bindemittel (Harz)
A Aktivator (Härter)

Abb. 2: Schematische Darstellung der Partikelbett-3D-Druckverfahren

Ein wesentlicher Nachteil der Partikelbett-3D-Druckverfahren ist bislang die Begrenzung der Bauteilgröße durch den Bauraum des Druckers. Die ersten Partikelbett-3D-Drucker für großformatige Bauteile stehen jedoch bereits zur Verfügung. Beim D-Shape-Verfahren wird ein Partikelbett-3D-Drucker für verschiedene Partikel-Bindemittel-Systeme mit einer Breite von bis zu 6,0 m verwendet, [8,9]. Darüber hinaus wurde kürzlich mit dem Bau eines Partikelbett-3D-Druckers für zementgebundene Materialien mit einem druckbaren Volumen von 4,5×2,5×1,0 m begonnen [10]. Der größte kommerziell erhältliche Partikelbett-3D-Drucker für polymergebundene Sandformen weist derzeit einen Bauraum von 4,0×2,0×1,0 m auf [11].

Abb. 3: Teilsegment einer formoptimierten Stütze hergestellt durch selektive Bindemittel-aktivierung (Stützendesign: Oliver Tessin)

Abb. 4: 3D-gedruckte Elemente: „Digital Grotesque“ (M. Hansmeyer, B. Dillenburger)

Im Hinblick auf die Produktionskosten und die ökologische Bewertung ist zudem der zusätzliche Verfahrensschritt zur Entfernung des nicht gebundenen Materials nach dem Druckprozess und die Möglichkeit der Wiederverwendung dieses Materials zu berücksichtigen. Im Hinblick auf die ökologischen Auswirkungen ist es wichtig, dass das nicht gebundene Material vollständig recycelbar ist. Aufgrund der zuvor gemachten Ausführungen scheint diese Technik daher prädestiniert für eine hochautomatisierte Produktion in einem Fertigteilwerk zu sein.

3 Design

3.1 Variation der Formen

Wie bereits erwähnt, lässt der Partikelbett-3D-Druck die Realisierung verschiedenster geometrischer Besonderheiten zu. Durch die hohe Auflösung können Objekte in Makro- und Mikrogröße unterschieden werden, d.h. es können nicht nur großformatige Freiformen, sondern auch Strukturen bis in den Bereich der Bindemitteltropfen gedruckt werden. Durch die permanente Unterstützung der ungebundenen Partikel des Partikelbettes wird die größte Gestaltungsfreiheit unter den verschiedenen 3D-Drucktechniken ermöglicht. Die herstellbaren Möglichkeiten reichen von Auskragungen, Einschnitten, Strukturen an der Oberfläche und auf der Innenseite, wie z.B. Teile mit inneren Hohlräumen.

Diese Konstruktionsfreiheit wurde im Projekt „Digital Grotesque“ [12,13], **Abb. 4**, gezielt bei der Gestaltung der 3D-gedruckten Elemente genutzt. Die Oberfläche dieser Elemente zeigt verzierte Strukturen in verschiedenen Größenordnungen, mit porösen, schwammartigen Topologien, die mit anderen Techniken nicht herstellbar wären. Jeder Stein verfügt über 3-dimensional gedruckte Details zur selbstjustierenden Ausrichtung im Fugenbereich, an der Schnittstelle zu benachbarten Steinen sowie Griffmulden im Bereich des Schwerpunkts und eine eingearbeitete Beschriftung des Bauteils. Darüber hinaus wurden Hohlräume integriert, die das Einbringen zusätzlicher Bewehrung in die Konstruktion ermöglichen. Zudem sind die Elemente mit einer dem jeweiligen Kraftfluss angepassten Rippenstruktur versteift und mit zusätzlichen Hohlräumen versehen, um Material und Gewicht zu reduzieren.

Ein weiteres Beispiel für die Variation der Objektformen ist der formoptimierte Deckenprototyp „Smart Slab“ [14], siehe **Abb. 5**.

Abb. 5: Gedruckter Deckenprototyp „Smart Slab“ (A. Jipa, M. Bernhard, M. Meiboudi)

Die Form der Platte basiert auf Topologie- und Formoptimierung. Die daraus resultierende Geometrie wäre mit herkömmlichen Fertigungsverfahren nur schwer herstellbar. Aus diesem Grund wurde eine verlorene Schalung aus einem Polymer-Sand-Verbund mittels Pulverbett-3D-Druckverfahren hergestellt. Anschließend wurde das dreidimensional gedruckte Schalungselement mit ultra-hochfestem Faserbeton (UHPFRC) befüllt. Dieser Ansatz verbindet die geometrische Freiheit des 3D-Drucks mit der Strukturfestigkeit von UHPFRC. Das Gesamtvolumen an Beton zum Füllen der Schalung würde bei einem herkömmlichen prismatischen Deckenelement einer Höhe von nur 25 mm entsprechen. Abschließend wurde die Oberfläche des 3D-gedruckten Schalungselements durch Infiltration mit Epoxidharz gehärtet, um die poröse Struktur des Sanddrucks abzudichten und die Festigkeit des Materials zu verbessern.

3.2 Computergestützter Entwurf

Beim Partikelbettdruck wird, ähnlich wie bei einem 2D-Matrixdrucker, die flüssige Phase tropfenweise aufgetragen. Der Druckprozess kann durch ein Bitmap-Bild pro Ebene gesteuert werden. Um die Druckdaten zu erzeugen, muss die Zielform geschnitten werden. Für jede dieser Scheiben muss sowohl „Innen“, d.h. das zu bindende Material, als auch „Außen“, d.h. das lose, ungebundene Material, definiert werden. Der typische Datenfluss besteht hier in der Erzeugung von 2D-Vektorschnitten aus einer 3D-Netzgeometrie entsprechend der Schichthöhe des Druckers. Diese werden dann in Schwarzweiß-Bitmap-Bilder in der gewünschten Auflösung umgewandelt. Großformatige industrielle Partikelbettdrucker wie der Voxeljet VX4000 mit einem Druckvolumen von 4×2×1 m können in beeindruckender Auflösung drucken: Jede Ebene kann mit einem Bitmap-Bild von 40.000×16.000 Pixel (ca. 80 MB unkomprimierte Informationen) angesteuert werden, was 240 GB für 3000 Ebenen einer vollen Druckbox ergibt.

Abb. 6: 3D gedruckte parametrische Freiformschalung (Swiss Pavillon Incidental Space)

Um das Potenzial des 3D-Druckverfahrens voll auszuschöpfen, sind spezielle Entwurfswerkzeuge erforderlich: Erforderliche geometrische Operationen sind z.B. Offset- und Boolesche Operationen und die Erzeugung abgestufter volumetrischer Strukturen. Für das Projekt "Incidental Space" [15] wurde eine maßgeschneiderte Software für eine parametrische Freiformschalung auf Basis des Partikelbettdrucks entwickelt, siehe **Abb. 6**. Die volumetrische Modellierung basiert auf der impliziten geometrischen Darstellung im Voxelraum. Der Workflow besteht aus der automatisierten Segmentierung der Schalung in 3D-druckbare Elemente, dem voxelbasierten Offset zur Umwandlung der anfänglichen Oberfläche in ein Volumen und der Generierung von Verbindungs- und Beschriftungsdetails für die Montage. Bei der Fertigung von Schalungselementen müssen ggf. zusätzlich automatisiert Aussteifungsstrukturen auf der Rückseite generiert werden. Abschließend kann ein 3D-Verschachtelungsalgorithmus (3D-Nesting) genutzt werden, um die einzelnen Elemente mit optimaler Volumenausnutzung des Druckraums in verschiedenen Druckaufträgen zu gruppieren und so die Maschinenzeit zu minimieren.

4 Material

4.1 Selektive Zementaktivierung

Grundsätzlich ist das Verfahren der selektiven Zementaktivierung für die Herstellung von Bauteilen aus zementgebundenen Werkstoffen geeignet, wie Arbeiten von Dini [8,9], Fromm [16], Lowke et al. [7,17] oder Shakor et al. [18] zeigen. Die Druckfestigkeit der mit der selektiven Zementaktivierung hergestellten Proben lag zwischen 1,2 und 16,4 N/mm². Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Eigenschaften des erhärteten Materials nicht nur von der Betontechnologie, d.h. dem w/z-Wert oder der Zusammensetzung, der Granulometrie und der Packungsdichte des Trockengemisches beeinflusst werden, sondern auch von verfahrenstechnischen Parametern wie Schichtdicke, Flüssigkeitsstrahldruck oder Nachbehandlung. Tatsächlich können die verfahrenstechnischen Faktoren die der Betontechnologie dominieren. So wurde in [17] gezeigt, dass die Festigkeit nicht wie bei konventionell verarbeitetem Beton mit zunehmendem w/z-Wert sinkt. Vielmehr konnte im untersuchten w/z-Wert-Bereich ein Anstieg der Druckfestigkeit mit zunehmendem w/z-Wert beobachtet werden. Es wurde angenommen, dass hierfür eine mit steigendendem w/z-Wert zunehmende Infiltration der Partikelschicht mit Wasser

ursächlich war, was einen verbesserten Schichtenverbund zur Folge hat. Durch die feine Vernebelung an der Düse gelangt das Wasser in Form eines Sprühnebels auf das trockene Partikelbett. Allerdings ist die Wassermenge zu gering, um eine Strömung in der Porenstruktur der Partikelschicht auszulösen. Stattdessen wird die Wasserverteilung durch die Oberflächenspannung des Wassers, die Adsorption an den Partikeloberflächen sowie die Kapillarkräfte gesteuert, vgl. auch [19]. Ist die Wassermenge nicht ausreichend, dringt sie nicht homogen über die Höhe in die Partikelschicht ein. In der Folge verbleiben unhydratisierte Zementpartikel in tieferen Bereichen der Partikelschicht, was zu einem schwachen Schichtenverbund führt. Um diese Hypothese zu bestätigen, wurde in weiterführenden Versuchen [7] die Wasserverteilung über vier 1,0 mm Schichten einer additiv hergestellten Probe mit einseitiger 1H-NMR bestimmt, **Abb. 7**. Alle Messungen wurden mit der NMR MOUSE PM25 (Magritek) bei Verwendung der CPMG-Sequenz mit 256 Scans und 256 Echos durchgeführt. Das gemessene NMR-Signal (Amplitude des freien Induktionsabfalls) ist direkt proportional zum Gesamtwassergehalt und wurde mit dem NMR-Signal einer Kupfersulfatlösung mit einer longitudinalen Relaxationszeit von 100 ms entsprechend Milachowski et al. [20] und Thiel et al. [21,22] kalibriert. Die Ergebnisse untermauern den oben beschriebenen Mechanismus. Der Wassergehalt schwankt deutlich innerhalb einer Schicht, mit einem hohen Wassergehalt im oberen Bereich der Schicht und einem deutlich geringeren Gehalt im mittleren und unteren Bereich, **Abb. 7**. Um den Schichtverbund und damit die Festigkeit zu erhöhen, sollte der Wassergradient innerhalb einer Schicht durch Modifikation der Partikelpackung oder der Wasserauftragstechnik minimiert werden. Eine Möglichkeit besteht in einer Erhöhung des Wasserdrucks, was zu einem Einspritzen des Wassers in das Partikelbett anstatt eines Aufsprühens auf die Oberfläche des Partikelbetts führt. Dies ist ein Thema der laufenden Forschung.

Abb. 7: Wasserverteilung in den Schichten des Partikelbetts, bestimmt durch 1H-NMR-Spektroskopie, aus [7]

Abb. 8: D-Shape 3D-Drucker (oben) und Druckkopf (unten), aus [7]

Legt man die Größenordnung der zur Zeit mittels selektiver Zementaktivierung erreichbaren Festigkeit zugrunde, welche sich in etwa im Bereich von Porenbeton, Leichtbeton oder Mauerwerk befindet, ist es bereits jetzt möglich, multifunktionale Wandelemente sowie freigeformte Fassadenelemente, Blocksteine oder Ziegel herzustellen. Jedoch würde eine Erhöhung der Festigkeit das Anwendungsspektrum dieser Fertigungstechnik deutlich erweitern. Daher stellt eine weiterführende Forschung und Entwicklung in den Bereichen der Partikelpackung, der Bindemittelchemie sowie der Nachbehandlung den Schlüssel für zukünftige Anwendungen dar.

4.2 Selektive Leimintrusion

Die wesentliche Herausforderung bei der selektiven Leimintrusion ist die Kontrolle des Leimeintrags in die Partikelpackung. Der Grad der Leimpenetration beeinflusst sowohl die Festigkeit als auch die Formgenauigkeit der 3D-Druckelemente. Eine detaillierte Darstellung des aktuellen Stands der Forschung kann [7] und [23] entnommen werden. Demnach kann das Eindringen des Zementleims im Wesentlichen über den mittleren Durchmesser der Gesteinskörnung sowie die Rheologie des Zementleims gesteuert werden. Mit der selektiven Leimintrusion lassen sich nach den vorliegenden Ergebnissen bereits komplexe kleinformatige tragende Elemente mit Festigkeiten bis 70 N/mm² herstellen.

5 Anwendungen

5.1 D-Shape

D-Shape ist ein von Enrico Dini entwickeltes 3D-Druckverfahren für den Hochbau [8,9]. Die Idee, dass ein Bauelement oder gar eine ganze Gebäudestruktur durch Skalierung der 1993 von Sachs et al. [24,25] am MIT entwickelten Pulverbett-3D-Drucktechnik hergestellt werden könnte, kam Dini im März 2004, als er einen Z-Drucker von ZCorp bei der Arbeit betrachtete. Die Skalierung dieser Methode bedeutet vor allem: Ersatz eines Pulvers durch größere Partikel, Entwicklung eines zementgebundenen Bindemittels und Entwicklung eines großformatigen Inkjet-3D-Druckers mit einem Druckkopf, der in der Lage ist, Tröpfchen eines flüssigen Bindemittels in der Größenordnung von Millilitern zu strahlen oder zumindest zu tropfen. Mit diesem Ziel vor Augen begann Dini 2007 mit der Arbeit. Die Entwicklung einer Zementleimsuspension mit einer geeigneten Rheologie erschien damals kurzfristig nicht realisierbar. Zudem erschien die Implementierung eines wartungsarmen, zuverlässigen Mehrdüsen-Druckkopfes für zementgebundene Suspensionen zu anspruchsvoll und zu teuer. Daher wurde in einem ersten Schritt das Verfahren der selektiven Bindemittelaktivierung eingesetzt. Die ersten Versuche mit Trinkwasser auf einem Partikelgemisch aus Sand und Portlandzement waren jedoch nicht zufriedenstellend. Aufgrund von Kapillareffekten beeinflusst die Wasserausbreitung die Druckauflösung sowie den w/z-Wert und damit die mechanischen Eigenschaften des Konglomerats. Höhere Festigkeit, Druckauflösung und gesündere

Verarbeitungsmöglichkeiten konnten durch den Einsatz von Magnesiumoxid im Partikelbett und wässriger Magnesiumchlorid-Hexahydrat-Lösung als flüssiger Aktivator erreicht werden. Im Juli 2008 konnte der sechs Meter lange 3D-Drucker getestet werden, **Abb. 8**. Bei seiner Fertigstellung war er der weltweit erste großformatige Baudrucker. Der Drucker bestand aus einem horizontalen Aluminiumrahmen, der auf vier Säulen angehoben wurde. Der horizontale Rahmen enthielt einen Druckkopf mit 300 Düsen im Abstand von 20 mm und eine Rakel zum Verteilen des Sandes. Um die Zwischenräume innerhalb der Düsenanordnung zu schließen und sicherzustellen, dass der gesamte Querschnitt gleichmäßig von der Flüssigkeit erreicht wird, wurde jede Schicht in mehreren Durchgängen mit einem Versatz des Druckkopfes von 5 mm hergestellt.

In einem Zeitraum von zehn Jahren wurden über 1.000 Bauteile und Bauwerke in dieser Technik gedruckt, **Abb. 9**. Der erste Versuch, eine Struktur in 3D zu drucken, wurde im Juli 2008 in Buti (Italien) durchgeführt. Der vom Architekten Andrea Morgante entworfene Radiolaria Pavillon wurde über einen Zeitraum von einer Woche gefertigt, **Abb. 9**(a). Dazu wurden auf insgesamt 400 Schichten mit einer Dicke von 5 mm, bestehend aus einer Mischung aus dolomitischem Sand und Magnesiumoxid eine Magnesiumchlorid-Hexahydrat-Lösung aufgetragen. Im Jahr 2016 baute die Acciona S.A. aus Madrid mit einem D-Shape-Drucker eine Fußgängerbrücke in Madrid, Abb. 9(c) und Abb. 10(a). In diesem Fall wurde Wasser und eine Mischung aus Sand und Portlandzement verwendet.

Abb. 9: (a) Radiolaria, 2008, (b) One Shot Printed House, 2010, (c) Fußgängerbrücke in Madrid, 2016, aus [7]

Derzeit entwickelt D-Shape Multi-Partikel-, Multi-Bindemittel- und Multi-Size-3D-Drucker. Die hydraulische Ausrüstung des Druckkopfes ist nun so konfiguriert, dass sie entweder Wasser, wässrige Lösungen oder zementgebundene Suspensionen fördert. Die Vorrichtung zum Auftrag der Partikelschichten, ist nunmehr so konfiguriert, dass sie Partikel beliebiger Größe vom Pulver bis zu einigen Millimetern verteilt. Derzeit werden Partikel der Größen 0,2 bis 4 mm verwendet, **Abb. 10**.

Abb. 10: (a) Fußgängerbrücke in Madrid, Detail der Freiformstrukturen sowie (b-d) Oberflächenstrukturen des D-Shape-Verfahrens - (b) 0,2 mm Partikel, (c) 2 mm Partikel und (d) 4 mm Partikel, aus [7]

5.2 Smart Slab - 3D-gedruckte Schalung für eine formoptimierte leichte Decke

Die sogenannte Smart Slab, ist eine formoptimierte leichte Decke mit Abmessungen von 12×8 m und wurden im Rahmen des DFAB HOUSE erstellt. Die Fertigung erfolgte mit Hilfe freigeformter Schalungselemente, welche im Binder-Jetting-Verfahren hergestellt wurden, **Abb. 11**(a). Insgesamt wurden dazu über 150 einzelne Schalungselemente 3D-gedruckt, **Abb. 11**(b). Die 3D-gedruckte Schalung ermöglicht eine optimierte Freiformgeometrie und komplexe geometrische Merkmale auf der Oberfläche. Dazu wurde ein parametrisches System von der Konstruktion über die Detaillierung bis zur Produktion entwickelt. Die 3D-gedruckte Schalung selbst ist optimiert, um Material einzusparen und sowohl die Handhabung als auch die Demontage zu erleichtern.

Die Decke wird von einer geschwungenen Wand getragen, welche mit der Mesh-Mould-Technik [26] hergestellt wurde und trägt ihrerseits wiederum zwei Etagen. Um Material zu reduzieren und Durchbiegungen zu minimieren, wurde die Rippenanordnung speziell optimiert. Gegenüber einer herkömmlichen Massivbauweise reduziert sich das Gewicht der Decke von 45 t auf ca. 15 t. An manchen Stellen ist die Decke nur 20 mm dick. Sie wird aus 11 nachträglich vorgespannten Betonfertigteilen zusammengesetzt, die dann vor Ort zur Decke montiert werden, **Abb. 11**(c). Jedes der Elemente wurde mit einem hybriden Verfahren aus Spritzbeton und Beton in Schalung hergestellt. Details für Anschlüsse, Sprinkler, Beleuchtung und Fassadenelemente konnten direkt in die 3D-gedruckte Schalung und somit in die Betonelemente integriert werden.

Abb. 11: Visualisierung (a) der Smart slab, (b) eines 3D-gedruckten Schalungselements und (c) des statischen Konzepts auf Basis einer Vorspannung, aus [7]

6 Literatur

[1] D. López et al., Prototype of an ultra-thin, concrete vaulted floor system, in: Pauletti (Eds.), Proc. of the IASS-SLTE Symp.: "Shells, Membranes and Spatial Structures: Footprints". 15 to 19 September 2014, Brasilia, Brazil, 2014.

[2] V.M. Malhotra, Making concrete "greener" with fly ash, Concrete International 21 (1999) 61–66.

[3] B. Suhendro, Toward Green Concrete for Better Sustainable Environment, Procedia Engineering 95 (2014) 305–320.

[4] T.A.M. Salet et al., Potentials And Challenges In 3D Concrete Printing, in: Proc. of the 2nd Int. Conf. on Progress in Additive Manufacturing (Pro-AM 2016).

[5] I. Agustí-Juan et al., Potential benefits of digital fabrication for complex structures, Journal of Cleaner Production 154 (2017) 330–340.

[6] I. Agustí-Juan et al, Environmental design guidelines for digital fabrication, Journal of Cleaner Production 142 (2017) 2780–2791.

[7] D. Lowke, E. Dini, A. Perrot, D. Weger, C. Gehlen, B. Dillenburger, Particle-bed 3D printing in concrete construction, Cement and Concrete Research 104 (2018).

[8] G. Cesaretti et al, Building components for an outpost on the Lunar soil by means of a novel 3D printing technology, Acta Astronautica 93 (2014) 430–450.

[9] E. Dini, D-shape, 2017, d-shape.com, accessed 20 September 2017.

[10] C. Gehlen, S. Winter, D. Lowke, Industrial 3D-concrete-printing by selective cement activation. German Research Foundation, Research Grant 389705984, 2017.

[11] Voxeljet, Voxeljet industrial 3D printing systems, 2017, www.voxeljet.com, accessed 31 October 2017.

[12] M. Hansmeyer, B. Dillenburger, Digital Grotesque, 2017, https://digital-grotesque.com/, accessed 6 October 2017.

[13] B. Dillenburger, Maschinelle Übersetzungen, TEC21 (2016) 22–24.

[14] M. A. Meibodi et al, The smart takes from the strong, in: A. Menges, et al. (Eds.), Fabricate: Rethinking Design and Construction, London, 2017, pp. 210–218.

[15] B. Dillenburger and M. Hansmeyer, Printing Architecture: Castles made of Sand, in: F. Gramazio et al. (Eds.), Fabricate, Zurich, 2014, pp. 92–97.

[16] A. Fromm, 3-D-Printing zementgebundender Formteile: Grundlagen, Entwicklung und Verwendung, kassel university press GmbH, Kassel, 2014.

[17] D. Lowke, D. Weger, K. Henke, D. Talke, S. Winter, C. Gehlen, 3D-Drucken von Betonbauteilen durch selektives Binden mit calciumsilikatbasierten Zementen, in: H.-M. Ludwig (Ed.), Tagungsbericht 19. Int. Baustofftagung, Weimar, 2015.

[18] P. Shakor et al., Modified 3D printed powder to cement-based material and mechanical properties of cement scaffold used in 3D printing, Construction and Building Materials 138 (2017) 398–409.
[19] C.M. Boyce, A. Ozel, S. Sundaresan, Intrusion of a Liquid Droplet into a Powder under Gravity, Langmuir 32 (2016) 8631–8640.
[20] C. Milachowski et al, Detection of transport processes during Freeze-thaw deicing salt attack using single-sided NMR, in: G. Ye et al. (Eds.), PRO 83: Proc. of the 2nd Int. Conf. on Microstructural-related Durability of Cementitious Composites, 2012.
[21] C. Thiel et al., Investigating the role of moisture on concrete carbonation using single-sided 1H-NMR, in: K. Kielsgaard Hansen et al. (Eds.), PRO112: Int. RILEM Conf. on Materials, Systems and Structures in Civil Engineering Conference, 2016, pp. 261–268.
[22] C. Thiel, R.E. Beddoe, D. Lowke, C. Gehlen, Accelerated carbonation: changes in water transport, porosity and phases of mortar due to different CO2 pressures, Proc. of the 10th fib Int. PhD Symp. in Civil Engineering , 2014, pp. 217–221.
[23] D. Weger, C. Gehlen, D. Lowke, Addititive Fertigung von Betonbauteilen durch selektive Zementleim-Intrusion, in: H.-M. Ludwig (Ed.), Tagungsbericht 20. Internationale Baustofftagung, Weimar, 2018.
[24] E.M. Sachs, J.S. Haggerty, M.J. Cima, P.A. Williams, Three-dimensional printing techniques, Google Patents, 1989, https://www.google.de/patents/US5204055.
[25] J. Yoo, M.J. et al., Structural Ceramic Components by 3D Printing. in: Solid Freeform Fabrication Proc., 1993, Austin, pp. 40–50.
[26] J. Buchli et al, Digital in situ fabrication, Cement and Concrete Research (2018)

Ansprechpartner

Prof. Dr.-Ing. Dirk Lowke d.lowke@ibmb.tu-bs.de
Technische Universität Braunschweig
Institut für Baustoffe, Massivbau und Bandschutz (iBMB)
Beethovenstr 52
38106 Braunschweig

H.J.H. Brouwers

Recipes for granular building materials, More with less

Abstract

The building sector, comprising both buildings and infrastructure, is the largest consumer of energy and materials. As well as the huge amount of raw materials involved, enormous amounts of energy are also used for the production and transport of raw materials, building materials and products. Among all building materials, concrete is chemically and physically the most complex, scientifically the most interesting, and its worldwide production is larger than all other man-made materials combined. In this paper methodologies and examples are presented of more environmentally friendly concretes.

Introduction

The building sector, comprising both buildings and infrastructure, is the largest consumer of energy and materials. Table 1 shows the global production of the most important man-made materials in 2017.

Table 1: Global production of materials in million tons (2017).

Material	Production	Material	Production
Timber	4000	Quicklime	130
Plastics and rubber	350	Glass	120
Steel	1600	Cement	4500
Gypsum	250	Concrete	24000

Some of these materials are exclusively used in the building sector; others such as steel and timber are also used in other industries. The numbers illustrate that building materials are globally of the utmost importance, both economically and environmentally, and their production may involve contamination and the depletion of finite resources. Contamination concerns emissions to water, air and soil, and the production of waste, stench, noise, and other forms of nuisances. This takes place during production, but also during the entire life-cycle (and beyond) of a material and object. In contemporary societies the aspect of 'contamination' has largely been solved in the past 40 years. The challenge we are now facing is a more efficient use of resources.
Many of the building materials contain irregularly shaped particles, of various sizes (polydisperse), mostly randomly packed as is the case in concrete. The particles need to be combined in a specific way to obtain the desired properties of the building material. In other words, there is a need for recipes according to which the raw materials are combined and processed into the desired materials or products. These products not only have to fulfill a broad range of technical demands, but must also meet requirements with respect to maintenance, repair, recycling, sensory qualities etc. The raw materials and ingredients need to be available in sufficient quantities of constant quality, and the product should be

manageable at the building site. A porous material that often fulfills these requirements is concrete.
Concrete is a spectacular material, not only because of its enormous production volume. A conventional concrete consists of cement, aggregates and water, and comprises grains with a size ranging from 300 nm to 32 mm, in massive constructions (e.g. dams) even to 64 or 128 mm. There is no man-made material in which such a broad range of particle sizes, comprising five decades, are combined. In fresh state it is fluid and enables a high degree of design freedom, while in the hardened state concrete is durable and almost maintenance-free, with a great architectural potential.
Cement is the most energy-intensive and costly ingredient of concrete, and also produced in huge quantities (Table 1). The manufacture of cement clinker in the rotary kiln is an energy-intensive process. In recent decennia the efficiency of these kilns has increased. Thermodynamically about 3.0 GJ/ton cement clinker is needed, the most modern rotary kilns can achieve 3.6 GJ/ton, and a typical average value for the already operating kilns in developed countries is 5.0 GJ/ton. The most modern kilns produce 10,000 tons of clinker per day. Energy efficiency is improved by replacing conventional fossil fuel with waste as a low-cost secondary fuel, e.g. ground car tires, bone meal, sewage sludge, paper sludge etc. When using alternative fuels, sintering temperatures lower than 1450°C can be seen, which is also beneficial for energy saving [3].
Savings and optimization are also possible on the materials side. By-products from other industries can be used as a substitute for the feedstock of the kiln. If these materials have cementitious properties, they can even substitute the end-product, clinker, as a supplementary cementitious material. Blast furnace slag (BFS) is a by-product from the steel industry and a common substitute for clinker. The use of so-called slag cement results in very durable concrete and comprises about half of the Dutch cement market [4]. Powder coal fly ashes have a very similar composition to clay, and class F fly ash is similar to OPC. These fly ashes are produced in huge quantities (Table 2).

Table 2: Global production of by-products in million tons (2017).

Coal ashes	1000	Blast furnace slag	140
Steel slag	170	Flue gas desulfurization (FGD) gypsum	50

Fly ash can also substitute clinker, and a substitution rate of 30% is already common. A recent study presented a substitution level of 50% [5]. Both slags and fly ash contain non-crystalline (amorphous) mineral oxides which, in contrast to their crystalline pendants, are reactive.
It has been seen that the cement industry is reducing the environmental impact of cement, for example by fuel and material substitution. The building industry, and the concrete industry in particular, is also interested in a further reduction of cement clinker and even cement, for example by adding inert powders (i.e. fine aggregate) and reactive powders to the concrete mix. One of the performance criteria that is gaining importance is the environmental footprint of the building material used. For concrete, these developments imply smart use of cement, which is the most energy- and cost-intensive component of concrete. A second, equally important motivation is cost reduction, as cement is the most expensive component in a concrete mix. For a sound concrete recipe, all the ingredients

need to fit both physically and chemically: this is achieved by ‘particle size engineering’ and ‘mineral oxide engineering’.

Particle size engineering

Particles of various sizes are combined to produce the concrete mix. The combination of all individual particle distributions results in an overall particle size distribution of the mix. This overall grading of the mix, containing particles from 300 nm to 32 mm, determines the mix properties in fresh state: the flow properties and workability. But the properties of the hardened concrete, such as strength and durability, are also determined by the overall particle size distribution. A mix design tool has been developed based on the insight that superior properties of a granular mix are achieved when a so-called geometric particle size distribution is obtained considering *all solids in the mix* (so not aggregates only), an idea already put forward in 1950 [6]. Geometric particle arrangements had been proposed much earlier [7], in their study of *aggregate packing* more than 100 years ago.

Figure 1: The cumulative particle size distribution (PSD) of all ingredients in a mix (measured with a laser granulometry and sieves), and the PSD of the mix (dashed line) composed with the help of the mix design tool. The target function (solid line) is also shown [8].

Using linear optimization, a fit of a granular blend containing all the solids used, is made according to the defined distribution function [8-10]. Figure 1 shows the cumulative particle size distribution or PSD (close to lognormal distribution) of a number of ingredients (micro-powder, cement, sands, gravel etc.), which are combined in a way that their mix best approaches the geometric packing represented by the ‘target function’. The logarithmic scale in Figure 1 again illustrates the enormous particle size range in this typical concrete mix, namely five decades.

The concretes designed with the presented approach show excellent properties in both fresh and hardened states. SCCs have been designed and produced with a D_{max} of 32

mm, with recycled aggregates, with microencapsulated phase changing materials (PCMs), with photocatalytic TiO_2, with dimension stone 'waste' etc. Concretes with a specific density of 1100 kg/m^3, a thermal conductivity of 0.27 W/mK and a 28-day compressive strength of 37 N/mm^2 have also been developed using lightweight aggregates [8, 10]. A spin-off project, with the province of Overijssel, the municipality of Hengelo and Struyk Verwo Groep, concerns a street paved with 1000 m^2 TiO_2-containing photocatalytic concrete, a patented technique [11]. This street is monitored and modeled using CFD, and so far the NO_x concentration, on average, was 19% (considering the whole day) and 28% (considering only afternoons) lower than the obtained values in the control street. The pertaining standard deviations (σ) amounts 18% and 20%, respectively. Under ideal weather conditions (high radiation and low relative humidity), a concentration decrease of 45% could be observed.
Compressive CVC and SCC strengths of 30 to 60 N/mm^2 have been achieved with a total binder (cement clinker and cementitious by-products) content of 200-270 kg/m^3 [8]. EMC with a compressive strength of 100 N/mm^2 has been produced with 325 kg/m^3 OPC as sole binder. More importantly, it was seen that the flexural strength hardly decreased when the OPC content was reduced to 175 kg/m^3 [10]. Much better workability and higher strength were obtained compared with concretes with the same cement contents. In this regard, the property *cement efficiency* was introduced, defined as compressive strength (N/mm^2) per unit of cement content in a concrete mix (kg/m^3). Also more environmental friendly calcium sulfate based building materials, nano-concretes and ultra-high performance fiber reinforced concretes, were successfully designed [12-14]. In our group nano-silica particles are synthesized using a low temperature process route [15]. The environmental performance of concrete can be further reduced by abandoning the OPC based binder system, and to use alkali-activated or so-called geopolymer binders [16-18].
Using the mix design concept, it has become possible to design equally performing concretes with less superplasticizer and less viscosity modifying admixtures and high cement efficiencies [8-10, 12-14, 19]. For geopolymer binders, OPC dedicated superplasticizers are less effective, and dedicated superplasticizers have been developed [20].
For the design of concrete, traditional methods and prescriptions concern for instance the cement content, the total content of particles smaller than 250 μm and the water-cement ratio. It has become obvious that the developed design method allows for a more performance-based mix design. In many cases this has resulted in the incorporation of alternative ingredients, such as aggregates, inert powders (fine aggregate) and cementitious by-products. For use as binder in mortar, concrete or stabilized waste, insight into the hardening reactions of cement clinker, cementitious by-products and contaminants (if present) is required, which is the rationale for mineral oxide engineering [21, 22].

Mineral oxide engineering

The hydration of the mineral oxides appearing in OPC, the most abundant binder, was first studied. Based on the water retention data provided by Powers and Brownyard [23], the hydration reactions of the four major clinker phases (C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF) and their hydration products, such as C-S-H and CH etc., were quantified [24]. Next, reaction models for alkali-activated slag and slag-blended cement were established based on stoichiometric calculations [4]. The models correlate the mineral compositions of slag and

Portland cement clinker, and their blending proportions, with the quantities and compositions of the hydration products formed, including their rate (reaction speed) of formation.
Blast furnace slags typically possess C/S ratios of about unity, and part of the CH produced by the hydration of C_3S and C_2S in the clinker is available to increase the C/S ratio of C-S-H formed from the slag. Chen [4] proposed that the fraction of consumed CH is proportional to the difference in C/S ratio of the slag and the C/S ratio of C-S-H produced by the clinker, namely 1.7, a concept that is compatible with reality (Figure 2).

Figure 2: Predicted and measured C/S ratio in C-S-H versus slag proportions in blended cement [4]. C-S-H is the most abundant hydration product.

For the numerical simulation of the hydration reactions and the pore water composition, in the author's group a 3-D simulation model (CEMHYD3D) from NIST [25] was adopted and extended [4, 26, 27]. Performing cellular-automata like rules on the matrix of voxels simulates the hydration (Figure 3).

Figure 3: Development of OPC microstructure by CEMHYD3D in a 100 μm box, at the left the initial OPC/water system, and at the right the partly hydrated system [16].

Van Eijk [26] and Chen [4] modeled the pore water composition (e.g. pH), and incorporated the reactions of fly ash and slag. As well as the chemical extensions, the kinetics of the model has also been modified. In the original model the system resolution

had considerable effect on the simulation results. The simulations performed with different system resolutions (from 0.5 to 2 μm) demonstrated the robustness of the improved model [4]. Recently, CEMHYD3D has been rendered voxel size independent, and extended with several additional possibilities which enable the hydration of particles as small as 0.2 μm, designated as 'multi-scale' feature [27].

Furthermore, several secondary binders have been designed and tested for members of the sponsor group. Motivated by clause 5.2.5.3 of the EN 206-1 standard, these companies dose cementitious by-products to the mix themselves, and follow the relevant attestation route. This development has increased utilization of cementitious by-products from different sources, so not only the traditional blast furnace slag and powder coal fly ash.

Both suppliers and appliers (concrete companies) of these by-products are assisted by investigating their suitability as binder. For their application as binder in concrete, three technical criteria are important as well as price (sometimes negative if it relates to 'waste'), constant composition and availability in sufficiently large quantities:

i) The workability, hardening and related strength development.

ii) The durability of the product.

iii) The presence of (leachable) contaminants.

A first indication for the suitability of a material as cement substitute is obtained by preparing standard mortars and studying the fresh workability, and the subsequent strength development during 28 days. For this purpose also CEMHYD3D is used. For these cementitious by-products, it can also be opportune to blend them to obtain a composition of particle sizes and mineral oxides with optimum reactive characteristics.

Durability, for instance, can be assessed by measuring water absorption, water intrusion and freeze-thaw resistance, and by accelerated chloride migration tests. An emerging test is the rapid chloride migration (RCM) test [28]. The apparent diffusion coefficient determined by this method follows from assuming Cl^- concentration profiles in the specimen as shown in Figure 4 (left).

Figure 4: Chloride profiles in a concrete during RCM test: at the left the assumed profile, and at the right a measured profile and the model prediction [29].

A typical example of a true measured profile, however, can be seen in Figure 4 (right). A new diffusion model based on non-linear (Freundlich) Cl^- absorption by the concrete and non-equilibrium with the pore water, yielded excellent agreement (Figure 4) [29]. This new

model yields a more realistic diffusion coefficient together with the mass transfer coefficient.
As well as strength and durability, the purity and maximum level of contamination, both in composition and in leaching, are also relevant. In the Netherlands, the Soil Quality Decree sets limits for the composition and leaching of granular materials, designated as 'non-shaped', with respect to chloride, mercury, molybdenum and strontium, for example. If these requirements are not met, the granular material is considered as 'waste', and landfill of these materials is a remaining option. The composition and leaching are also leading in selecting the type of applicable landfill, namely for mineral or hazardous waste, and the relevant safety measures as laid down by the Landfill Decree.
By stabilization, e.g. combining different materials and adding primary binders (quicklime/hemi-hydrate/cement), a granular ('non-shaped') or a shaped product can be obtained for non-hazardous landfill, and sometimes it is even possible that the treated material meets the Soil Quality Decree requirements of a building material.
Contaminated soil and dredged soil material are interesting 'wastes' that can be combined with primary binders and cementitious by-products (whether or not contaminated). By treatment of these 'wastes', cheaper landfill or even the application as building material becomes feasible. This saves the production of primary building materials, as well as the space and costs associated with landfill. A few stabilization projects have been carried out in which contaminated soil and dredged spoils have been made into acceptable building materials [21, 22, 27]. Non-shaped stabilized wastes can be used as road base material, traffic noise barriers, etc. Shaped stabilized wastes may be used as plain (unreinforced) concrete products such as slabs and blocks.
Hydration models are also used to relate (Freundlich) binding and transport of anions (chloride) and cations (heavy metals) and microstructure. This is related to binder recipe and hardening conditions [21]. Fixation of heavy metals is important for the stabilization of waste, binding of chloride for stabilization *and* the durability of concrete structures, as seen before.

Conclusions

Changing environmental regulations and technical standards enable performance-based recipes rather than prescriptive-based recipes of cement-based construction materials, driving product innovation. The scientifically and technically driven design and production methodology will be continued to obtain more sustainable, durable and functional concrete. It results in optimized binder amounts, and the binder as such can be rendered more environmental friendly by using supplementary cementitious materials, nano particles, or by switching to alkali activated systems (geopolymers). The sustainability of concretes and other building materials can further be stimulated by using recycled building materials (circular economy) and by upgrading and using materials that otherwise would be landfilled. Concerning the sophisticated recycling of concrete, it is possible to crush concrete such that relatively clean streams of aggregates and cement paste can be created [21], a first industrial production line has recently been opened.

Acknowledgements

The author specifically wishes to acknowledge the contributions by his former PhDs and postdocs: Ronald van Eijk, Wei Chen, Martin Hunger, Götz Hüsken, Ariën de Korte, Qingliang Yu, Milagros Ballari, Przemek Spiesz, Miruna Florea, Alberto Lázaro, George Quercia. Rui Yu, Pei Tang, Katrin Schollbach, Wolfram Schmidt, Bo Yuan, Xu Gao, Florent Gauvin, Arno Keulen and Patrick Sturm.

Literature

[1] Graham, P., Building ecology, Blackwell, Oxford, U.K. (2003).
[2] Berge, B. ,The ecology of building materials (2nd ed.), Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (2009).
[3] Engelsen, C.J., Effect of mineralizers in cement production, Sintef Report SBF BK A07021, Trondheim, Norway (2007).
[4] Chen, W., Hydration of slag cement, theory, modeling and application, PhD Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands (2007).
[5] Baert, G., Physico-chemical interactions in Portland cement – (high volume) fly ash binders, PhD Thesis, University of Ghent, Ghent, Belgium (2009).
[6] Plum, N.M., The predetermination of water requirement and optimum grading of concrete under various conditions, Building Research Studies No. 3/Statens Byggeforskningsinstitut Studie Nr. 3, The Danish National Institute of Building Research, Copenhagen, Denmark (1950).
[7] Fuller, W.B. and Thompson, S.E., The laws of proportioning concrete, Trans. Am. Soc. Civ. Eng. Vol. 33 (1907) pp. 222-298.
[8] Hunger, M., Integral design concept of ecological self-compacting concrete, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands (2010).
[9] Hüsken, G. and Brouwers, H.J.H., Earth-moist concrete: application of a new mix design concept, Cement and Concrete Research Vol. 38 (2008) pp. 1246-1259.
[10] Hüsken, G., A multifunctional design approach for sustainable concrete, with application to concrete mass products, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands (2010).
[11] Murata, Y., Obata, H., Tawara, H. and Murata, K., NOx-cleaning paving block, US Patent 5,861,205 (1999).
[12] Yu, Q.L., Design of environmentally friendly calcium sulfate-based building materials, towards an improved indoor air quality, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands (2012).
[13] Quercia Bianchi, G., Application of nanosilica in concrete, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands (2014).
[14] Yu, R., Development of sustainable protective Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete (UHPFRC), design, assessment and modelling, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands (2015).
[15] Lázaro García, A., Nano-silica production at low temperatures from the dissolution of olivine, synthesis, tailoring and modelling, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands (2014).
[16] Gao, X., Alkali activated slag-fly ash binders: design modelling and application, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands (2017).
[17] Yuan, B., Sodium carbonate activated slag: reaction analysis, microstructural modification & engineering application, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands (2017).

[18] Sturm, P., Hardening, high-temperature resistance and acid resistance of one-part geopolymers, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands (2018).
[19] Schmidt, W., Design concepts for the robustness improvement of self-compacting concrete, effects of admixtures and mixture components on the rheology and early hydration at varying temperatures, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands (2014).
[20] Keulen, A., Performance of admixture and secondary minerals in alkali activated concrete, sustaining a concrete future, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands (2018).
[21] Florea, M.V.A., Secondary materials in cement-based products, treatment, modelling and environmental interaction, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands (2014).
[22] Tang, P., Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) bottom ash – From waste to value, characterization, treatments and application, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands (2017).
[23] Powers, T.C. and Brownyard, T.L., Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste, Bull. 22, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie, IL, U.S (1948), reprinted from J. Am. Concrete Inst. (Proc.) Vol. 43 (1947) pp. 101-132, pp. 249-336, pp. 469-505, pp. 549-602, pp. 669-712, pp. 845-880, pp. 933-992.
[24] Brouwers, H.J.H., A hydration model of Portland cement using the work of Powers and Brownyard, Eindhoven University of Technology/Portland Cement Association, Skokie, Illinois, U.S. (2011).
[25] Bentz, D.P., Three-Dimensional computer simulation of Portland cement hydration and microstructure development, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 80 (1997) pp. 3-21.
[26] Van Eijk, R.J., Hydration of cement mixtures containing contaminants, design and application of the solidified products, PhD Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherland (2001).
[27] De Korte, A.C.J., Hydration and thermal decomposition of cement/calcium-sulphate based materials, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands (2015).
[28] Tang, L., Chloride transport in concrete – measurement and prediction, PhD Thesis, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden (1997).
[29] Spiesz, P., Durability of concrete, with emphasis on chloride migration, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands (2013).

Author

Prof. dr. ir. H.J.H. (Jos) Brouwers
Eindhoven University of Technology
Department of the Built Environment
P.O. Box 513

NL ─ 5600 MB Eindhoven

Breitenbücher, R.

Oberflächenbearbeitung von frischen Betonflächen – potenzielle Bewertungsverfahren für den Frischbeton

1. Problemstellung, Hintergründe und Zielsetzung

Im Betonbau werden heutzutage oftmals Betone mit niedrigen w/b-Werten eingesetzt, mit dem Ziel deren Dauerhaftigkeit sowie die Nachhaltigkeit der Bauwerke positiv zu beeinflussen. Aufgrund des verringerten Wassergehalts kann jedoch die Verarbeitbarkeit beeinträchtigt werden. Um dem entgegenzuwirken, werden heute i.d.R. Polycarboxylatether-basierte Fließmittel verwendet (PCE-basierte FM).

In der Praxis jedoch zeigte sich in den letzten Jahren mehrfach bei frisch eingebauten Betonen, dass deren Oberflächen nicht fachgerecht nachbearbeitet werden konnten. Solche Betone wiesen eine hohe „Klebrigkeit“ auf, obwohl die Konsistenz der Betone bei Anlieferung den Festlegungen entsprach. Insbesondere betroffen sind dabei horizontale Oberflächen von Betonbauwerken, beispielsweise Industrieböden, die durch maschinelles Glätten vergütet werden sollen (Abb.1), sogenannte Glättbetone.

Abb.1: Flügelglättung einer frisch hergestellten Betonoberfläche

Die Gründe und Einflussparameter für die „Klebrigkeit“ der Betonoberfläche sind bisher nicht näher erfasst. Aus diversen Studien ist bekannt, dass PCE-basierte Fließmittel zu einer erhöhten Klebrigkeit führen können [1, 2, 3, 4, 5]. Eine Überprüfung dieser Eigenschaft wäre bereits bei der Annahme des Frischbetons äußerst hilfreich, doch gibt es dafür bisher keine adäquaten Prüfverfahren und zugehörigen Leistungskriterien.

Eine maßgebende Rolle hinsichtlich der „Klebrigkeit“ des Frischbetons spielen die rheologischen Parameter. Es ist bekannt, dass das Fließverhalten von Zementleimen sowohl von der Temperatur, der Mischzeit und -reihenfolge als auch vom Wasserzementwert abhängig ist. Ein zunehmender Wasserzementwert bewirkt sowohl ein Absinken der Fließgrenze als auch einen Rückgang in der Viskosität, wie auch aus einschlägigen Untersuchungen mit einem Zement CEM I 32,5-NW/HS in [6] hervorgeht (Abb.2)

Abb.2: Fließkurven des CEM I 32,5-NW/HS in Abhängigkeit des w/z-Wertes *[6]*

Fließmittel auf PCE-Basis verbessern je nach Eigenschaft und Aufbau die Verarbeitbarkeit des Frischbetons, können aber auch zu einem rascheren Ansteifen führen. In Abb.3 ist der Einfluss von zwei verschiedenen Fließmitteln (FM A und FM B) auf die rheologischen Kenngrößen von Zementleimen (CEM I 32,5-NW/HS, w/z-Wert = 0,30) dargestellt. Dabei fällt auf, dass durch die Fließmittel insbesondere die Fließgrenze abgesenkt wird. Hingegen verändert sich die Viskosität durch die Fließmittel praktisch nicht [6].

Abb.3: Einfluss von FM auf die Fließkurve von Zementleimen (CEM I 32,5-NW/HS, w/z-Wert = 0,30) [6]

Wenngleich die rheologischen Eigenschaften auch für die hier relevante „Klebrigkeit" von Bedeutung sind, können allein aus diesen Kennwerten keine hinreichenden Rückschlüsse auf die selbige gezogen werden.
Ziel der hier beschriebenen Untersuchungen [7] war es daher, Ansätze für baustellentaugliche Verfahren zur raschen Bewertung von Frischbeton bereits bei Anlieferung hinsichtlich seiner rheologischen Eigenschaften zu entwickeln. Insbesondere soll dabei die „Klebrigkeit" eines Frischbetons erfasst werden, die sich bei einer anschließenden Oberflächenbearbeitung (z.B. Glätten) ungünstig auswirken bzw. eine adäquate Bearbeitung sogar unmöglich machen kann.

2. Versuchsdurchführung

2.1 Untersuchungsparameter

In die Untersuchungen werden typische Betone für die Verwendung in Industrieböden und Parkflächen, deren Oberflächen nachträglich geglättet werden, einbezogen. Diese weisen eine angestrebte Betonfestigkeitsklasse von C35/45, w/z-Wert von ≤ 0,45 und einer Konsistenz im Bereich von F4/F5 auf.
Zum Einsatz kommen Fließmittel auf PCE-Basis sowohl mit langen Seitenketten (PCE I und PCE II), die in der Regel eine „hohe Klebrigkeit" bewirken, als auch solche mit kurzen Seitenketten (PCE III und PCE IV), die meist eine „geringere Klebrigkeit" herbeiführen. Darüber hinaus werden verschiedene Zemente (CEM I 42,5 N, CEM II/A-S 42,5 N, CEM II/A-LL 42,5 N und CEM III/B 42,5 N) verwendet.
Da die rheologischen Eigenschaften der Frischbetone insbesondere von denen des Zementleims bzw. Mörtels bestimmt werden, erfolgen zunächst nachfolgend beschriebene einschlägige Untersuchungen an Mörteln.

2.2 Gestuftes Ausbreitmaß am Hägermanntisch

Während der normgemäßen 15 Hübe verändert sich das Ausbreitmaß fortlaufend. Bei dieser „Weiterentwicklung“ spielt die Zähigkeit des Mörtels, d.h. seine Klebrigkeit, eine wesentliche Rolle. Daher der Versuch über ein gestuftes Vorgehen bei dieser Prüfung weitergehende Informationen über das Frischmörtelverhalten zu generieren. Dazu wird der klassische Ausbreitversuch in Anlehnung an [8] wie folgt modifiziert: Unmittelbar nach dem Ziehen des Setztrichters wird der Durchmesser des Mörtelkuchens (ohne einen Hub) quasi als „Setzfließmaß“ ermittelt. Anschließend folgt die Bestimmung des Ausbreitmaßes am Hägermanntisch jeweils stufenweise nach 5, 10 und 15 Hüben. Aus dieser gestuften Entwicklung der Ausbreitmaße ist anschließend ein möglicher Zusammenhang mit den rheologischen Kenngrößen (Fließgrenze, Viskosität), die parallel dazu im Rheometer bestimmt werden, herstellbar.
Die Ausbreitmaße nach DIN EN 12350-5 [9] an den anschließend untersuchten Frischbetonen werden in der gleichen Weise gestuft ermittelt (Abb. 4).

Abb.4: Bestimmung des gestuften Ausbreitmaßes (Linien) und normgemäßes Ausbreitmaß (Punkte bei 15 Schlägen)

2.3 „Kugel -Einsink-Versuch“

Alternativ zu den Prüfverfahren, bei denen primär das Fließverhalten der Mörtel und Betone unter jeweils definierten Bedingungen erfassbar sind, wird in Kugel-Einsinkversuchen nach [12] versucht, in erster Linie die Zähigkeit (Viskosität) der Mörtel / Betone zu charakterisieren.

Dabei wird die Zeit [s] des Eintauchens eines definierten Körpers (Kugel, 30 mm Durchmesser bei Betonuntersuchungen) innerhalb einer festgelegten Strecke im Frischbeton zu Grunde gelegt (Abb.5). Modifiziert wird der Versuch dahingehend, dass die Untersuchungen zur Eindringzeit auf einem aktiven Rütteltisch mit einer Frequenz von 30 Hz durchgeführt werden.

Als Füllbehälter für den Frischbeton dient hier ein Blechbehälter (200 x 200 x 400 mm³) nach DIN EN 12350-4 [10]. Zur Fixierung der Einsinkkugel wird eine Traverse am oberen Rand des Behälters aufgesetzt, welche außerdem ein reibungsarmes sowie zentrisches und lotrechtes Eindringen der Kugel in den Beton sicherstellt (Abb.5 links). Nach dem Einbringen und Verdichten des Betons wird der kugelförmige Eindringkörper so im Frischbeton platziert, dass die Oberkante der Kugel mit der Betonoberfläche abschließt (Abb.5 rechts). Gemessen wird die Zeit [s] bis zum Eindringen der Kugel auf eine Tiefe von 25 cm in den Frischbeton zu unterschiedlichen Zeitpunkten (10 min, 30 min und 60 min nach Herstellung).

Abb.5: Kugel-Einsink-Apparatur auf Rütteltisch (li.) und als schematische Zeichnung (re.)

2.4 Glättversuch

An ausgewählten Betonen wird abschließend die nachträgliche Bearbeitbarkeit der Oberflächen untersucht, in dem das erforderliche Drehmoment erfasst wird, welches für die Rotation einer definierten Platte unter festgelegter Auflast erforderlich ist (Abb.6).

Zur Bewertung der Bearbeitbarkeit der Betonoberfläche durch rotierendes Glätten findet ein leistungsstarkes Rührwerk mit mikroprozessgesteuerter Regelung Verwendung. Modifiziert wird es durch einen Glättteller als Aufsatz mit einem Durchmesser von 100 mm, der so positioniert ist, dass er während des Glättens komplett auf der Betonoberfläche eines 150 mm-Prüfwürfels aufliegt (Abb.6).

Abb.6: Glätten unter Laborbedingungen (li.); Nahaufnahme beim Glätten (re.)

3. Versuchsergebnisse

Aus den Ergebnissen des gestuften Ausbreitmaßes wird die Ausbreitgeschwindigkeit a' (Zuwachs im Ausbreitmaß je Hub) für drei definierte Stufen (0 - 5, 5 - 10, 10 - 15 Hübe) errechnet. Für die die Mörtel M-9/M-10 (PCE mit langen Seitenketten) sowie für M-11/ M-12 (PCE mit kurzen Seitenketten) ist sie in (Abb.7) dargestellt.

Abb.7: Entwicklung des Ausbreitmaßes in mm/Schlag

Die Ausbreitgeschwindigkeit nimmt bei den Mörteln mit PCE mit langen Seitenketten (M-9 und M-10) im 2. und 3. Bereich (5 - 10 Hübe bzw. 10 - 15 Hübe) gegenüber dem 1. Bereich (0 - 5 Hübe) deutlich stärker ab als bei den Mörteln mit PCE mit kurzen Seitenketten (M-11 und M-12). Darüber hinaus ist festzustellen, dass die Ausbreitgeschwindigkeit mit steigender Anzahl der Hübe, d.h. 5 bis 10 bzw. 10 bis 15, sukzessiv abnimmt. Des Weiteren korreliert die Ausbreitgeschwindigkeit im Bereich von 0 bis 5 Hüben mit der beim klassischen Ausbreitmaß (0 - 15 Hübe). Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass die Mörtel M-9 und M-10 (PCE I/II – lange Seitenketten) ein zäheres Fließverhalten aufwiesen als die Mörtel M-11 und M-12 (PCE III/IV – kurze Seitenketten).
Auch bei den Kugel-Einsinkversuchen kann ein unterschiedliches Verhalten der Frischbetone mit PCE-Fließmitteln mit langen Seitenketten (FB9 und FB 10 mit PCE I/II) und jenen mit PCE-Fließmitteln mit kurzen Seitenketten (FB 11 und FB 12 mit PCE III/IV) über die gesamte Prüfdauer festgestellt werden (Abb.8). Im Prüfalter von 60 Minuten nach Herstellung sind die Einsinkzeiten bei Betonen mit den beiden PCE-Fließmitteln mit langen Seitenketten (FB 9 und 10) nahezu identisch, sie liegen jedoch deutlich höher als die der beiden Betone mit den beiden Fließmitteln mit kurzen Seitenketten (FB 11 und 12).

Abb.8: Eindringzeiten der Kugel-Einsink-Versuche an Frischbetonen in unterschiedlichem Alter

Die Ergebnisse zur Oberflächenbearbeitbarkeit unter definierten Versuchsbedingungen (Drehzahl und Verbindungsart) sind in Abb.9 veranschaulicht. Dabei werden die Drehmomente auf der abgezogenen Betonoberfläche mit einer rotierenden Scheibe erfasst. Dies erfolgt zu einem Zeitpunkt, bei der der Frischbeton seine „Trittfestigkeit“ (ermittelt in Penetrationsversuchen [11]) erreicht hat.

Abb. 9: Untersuchungen der Oberflächenbearbeitbarkeit unter festgelegten Bedingungen

Die PCE-Fließmittel mit langen Seitenketten führen im Vergleich zu den PCE-Fließmitteln mit kurzen Seitenketten tendenziell zu höheren Drehmomenten. Die entsprechenden Betonoberflächen (FB-7, FB-8 und FB-12) sind leichter zu bearbeiten und weisen geringe Drehmomente zwischen 20 und 35 Ncm auf. Demgegenüber stellen sich bei den Betonoberflächen aus den Frischbetonen mit PCE I bzw. PCE II höhere Drehmomente von 40 bis 55 Ncm ein, was auf eine höhere Klebrigkeit dieser Frischbetone hindeutet. Diese Ergebnisse korrelieren auch mit den parallel an den zugehörigen Frischmörteln im Rheometer ermittelten Fließgrenzen.

4. Zusammenfassung

Durch die Modifikation gängiger Prüfverfahren sowie durch Entwicklung neuer Verfahren wurde in einem ersten Ansatz versucht, erweiterte Parameter zur Beurteilung der rheologischen Eigenschaften von Glättbetonen zu generieren. Die Untersuchungen wurden sowohl an Frischmörteln als auch an Frischbetonen vorgenommen, wobei sich in den meisten Fällen ein tendenziell vergleichbares Verhalten zwischen diesen beiden zeigte. Schwerpunktmäßig wurde neben dem klassischen Ausbreitmaß das Verhalten auf dem Ausbreittisch bei gestufter Prüfung erfasst. Die daraus ableitbare Ausbreitgeschwindigkeit (Zunahme des Ausbreitmaßes je Aufschlag) lässt grobe Rückschlüsse auf das Fließverhalten und die Klebrigkeit des Frischmörtels / Frischbetons zu.

Zur Bewertung der Viskosität wurden in Anlehnung an [12] Kugeleinsinkversuche vorgenommen, bei denen die Einsinkzeit einer definierten Kugel für eine ebenfalls definierte Eindringtiefe in den Frischbeton unter Rütteleinwirkung bestimmt wurde.

Die Glättbarkeit einer frischen Betonoberfläche wurde über die Messung des Drehmoments erfasst, das sich bei der Bearbeitung einer Betonoberfläche unter definierten

Randbedingungen einstellt. Je höher dieses ist, umso klebriger muss der zugehörige Beton sein. Hingegen deuten geringe Drehmomente auf eine bessere Bearbeitbarkeit der Betonoberfläche hin.

Bei all diesen Untersuchungen zeigte sich ein deutlicher Einfluss von der Struktur der Fließmittel auf die rheologischen Eigenschaften der jeweiligen Frischbetone. Bei den Betonen mit den PCE-basierten Fließmitteln mit langen Seitenketten wurde durchweg eine stärkere Veränderung der Ausbreitgeschwindigkeit beim gestuften Ausbreitversuch festgestellt als bei jenen mit PCE-basierten Fließmitteln mit kurzen Seitenketten. Gleiches zeigte sich auch bei den Kugel-Einsinkzeiten. Sowohl in den Mörtel- als auch in den Frischbetonuntersuchungen ging mit zunehmender Viskosität bzw. Fließgrenze eine höhere Eindringzeit einher.

Zwischen den in den Glättversuchen erfassten Drehmomenten und der Fließgrenze bzw. der Viskosität der korrespondierenden Mörtel war eine vergleichsweise gute Korrelation zu erkennen. Mit zunehmender Fließgrenze des Mörtels wurden höhere Drehmomente ermittelt.

Wenngleich diese Untersuchungen noch eher den Charakter einer Initialstudie haben und die hier beschriebenen Ansätze unstrittig noch weiter zu entwickeln sind, lassen die Ergebnisse im Ansatz doch erkennen, dass mit solchen Überprüfungen und Kennwerten das Verhalten von Frischbetonen, insbesondere hinsichtlich einer Oberflächenbearbeitbarkeit nach dem Einbau, frühzeitig bewerten lassen.

Litertaur

[1] Müller, H.; Nolting, U., Haist, M.: *Industrieböden aus Beton*, 4. Symposium Baustoffe und Bauwerkserhaltung (2007), Karlsruhe

[2] Deutsche Bauchemie e.V.: *Anwendung von Fließmitteln auf PCE-Basis im Industriebodenbau*, 1. Ausgabe 12/ 2011

[3] Deutsche Bauchemie e.V.: *Moderne Fließmittel in der Betontechnologie - Herstellung und Verwendung von Betonen mit PCE*, 1. Ausgabe 01/ 2007

[4] Haiden, G.: *Einfluss der Polycarboxylat-Kettenlänge auf die Betoneigenschaften*, Zement + Beton Handels- und Werbegesellschat m.b.H. Wien, 2009

[5] Kampen, R.; Richter, T.: *Zement-Merkblatt Betontechnik B3-Betonzusätze, Zusatzmittel und Zusatzstoffe*,Verein Deutscher Zemntwerke e.V. Düsseldorf, 02/2014

[6] TEGO ViscoPlus, *Rheologieadditive - Technischer Hintergrund*

[7] Breitenbücher, R.; Cokovik, A.; Kilinc, H.: *Praxisgerechre Bewertungsverfahren für die rheologischen Eigenschaften von Frischbeton, insbesondere im Hinblick auf eine zweckmäßige Oberflächenbearbeitung*, Deutscher Beton- und Bautechnik-Verein e.V. Berlin , 2016

[8] Hövelig, H.: *Robustheit von Selbsverdichtendem Beton (SVB),* Universität Hannover, 2006.

[9] DIN EN 12350-5:2009-08: *Prüfung von Frischbeton - Teil 5: Ausbreitmaß*

[10] DIN EN 12350-4:2008-07: *Prüfung von Frischbeton - Teil 4: Verdichtungsmaß*

[11] Schleibinger Geräte Teubert u. Greim GmbH*: Moderne Messmethoden zur zielgerichtetetn Entwicklung und Überprüfung der Verarbeitungseigenschaften von selbstverdichtendem Beton,* http://www.schleibinger.com

[12] Lowke, D.: *Sedimentationsverhalten und Robustheit Selbstverdichtender Betone*, München, 2013

[13] Beton-Team Ingenieurbüro: *Zusammenspiel von Wasser, Feinststoffen, Fließmittel und Luftporen in der modernen Betontechnologie,* http://www.beton-team.de

[14] Blask, O.: *Zur Rheologie von polymermodifizierten Bindemittelleimen und Mörtelsystemen*, Siegen, 2002

[15] Breitenbücher, R.: *Zielsichere Herstellung von Industrieböden mit Hartstoffschichten*, 2005.

Ansprechpartner:

Prof. Dr.-Ing. Rolf Breitenbücher Rolf.Breitenbuecher@rub.de

Ruhr-Universität Bochum

Universitätsstraße 150, IC 6-115

44801 Bochum

Winnefeld, F., Hargis, C.W., Steiner, S., Kaufmann, J., Borgschulte, A., Marchi, M., Allevi, S., Lothenbach, B.

Carbonatisierungswiderstand von Mörteln auf Basis Calcium-sulfoaluminatzement

1. Einleitung

Die Herstellung von Portlandzement (PZ) verursacht ca. 5-8% der weltweiten CO_2-Emissionen. Der Einsatz von Bindemitteln mit günstiger Energie- und CO_2-Bilanz wie zum Beispiel Calciumsulfoaluminatzemente (CSA) können dazu beitragen, CO_2-Emissionen zu reduzieren [1,2]. Im Zuge einer zukünftigen breiteren Anwendung von CSA-Zementen ist es erforderlich, deren Dauerhaftigkeit genauer zu untersuchen.
Eine der massgeblichsten Schadreaktionen des Betons ist die Carbonatisierung mit nachfolgender Korrosion des Bewehrungsstahls. In der Literatur finden sich widersprüchliche Angaben zum Carbonatisierungswiderstand von Mörteln und Betonen auf CSA-Basis. Zum Teil wurde ein ähnlicher Carbonatisierungswiderstand, z.T. auch eine deutlich raschere Carbonatisierung als beim PZ beobachtet, siehe [3] und die dort zitierten Referenzen.
Um die Parameter, welche den Carbonatisierungswiderstand von CSA-gebundenen Baustoffen beeinflussen, genauer zu untersuchen, wurden Mörtel mit Variierung von Sulfatträgerart und -gehalt mit konstantem w/z-Wert (0.50) und konstantem Zementleimgehalt hergestellt. Ein PZ-Mörtel mit identischem w/z und identischem Zementleimgehalt wurde als Referenz verwendet. Der Carbonatisierungswiderstand wurde im Labor bei 1 Vol.-% CO_2 und bei natürlicher Bewitterung geprüft. Der Einfluss der Carbonatisierung auf die mechanischen Eigenschaften, die Porenkennwerte und die Phasenzusammensetzung wurde untersucht.

2. Materialien und Methoden

2.1 Ausgangsmaterialien

Es wurden ein CSA-Klinker (= CSA-M0, 63 M.-% Ye'elimit), zwei verschiedene Calciumsulfate (Anhydrit = A, Gips = G) und als Vergleich ein Portlandzement (CEM I 52.5 R = PZ) verwendet. Tab. 1 zeigt die chemischen Zusammensetzungen. Neben dem reinen CSA Klinker und dem Portlandzement wurden 3 CSA-Zemente verwendet, welche im Labor durch Homogenisierung des CSA Klinkers mit einem Sulfatträger hergestellt wurden: CSA-A-M1, CSA-A-M2 (CSA Klinker mit Anhydrit im molaren Verhältnis Calciumsulfat : Ye'elimit = 1 bzw. 2), sowie CSA-G-M2 (CSA Klinker mit Gips im molaren Verhältnis Calciumsulfat : Ye'elimit = 2).

2.2 Untersuchungsmethoden

Es wurden Zementpasten mit einem w/z von 0.50 hergestellt und in Plastikampullen gefüllt. Die zylinderförmigen Proben wurden dann nach 1 d entformt, für 2 d unter Wasser gelagert und danach bis zum Alter von 28 d bei 20°C/57% r.F. vorgelagert. Anschliessend erfolgte eine Lagerung bei 20°C/57% r.F. und 1 Vol.-% CO_2. Nach der Vorlagerung, sowie nach 7, 28, 63 und 126 d in der Carbonatisierungskammer erfolgte eine Untersuchung der Phasenzusammensetzung mittels Thermogravimetrie (TGA)

und Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD). An einer separaten Probenserie wurden die Carbonatisierungsprofile mittels Infrarotspektroskopie (IR) untersucht. Hierzu wurden wie oben beschrieben Prüfkörper hergestellt, vorgelagert und an allen Seiten bis auf eine der Stirnflächen abgedichtet. Nach 126 Tagen bei 20°C/57% r.F. und 1 Vol.-% CO_2 wurden die Zylinder längsseitig gespalten. Die eine Hälfte des Probekörpers wurde mit Phenolphthalein-Lösung besprüht um die Carbonatisierungstiefe zu bestimmen [4]. Aus der anderen Hälfte wurde an jeweils 3-5 Positionen Probenmaterial entnommen und die Phasenzusammensetzung mittels IR und XRD untersucht.
Es wurden Mörtel analog zu einer früheren Studie [3] mit einem konstanten Zementleimvolumen von 42% (entspricht im Fall des PZ dem Normmörtel nach EN 196-1), einem w/z Wert von 0.50 und Normsand nach EN 196-1 hergestellt. Es wurden Prismen 4 cm x 4 cm x 16 cm hergestellt und analog zu den Pasten vorgelagert. Anschliessend wurden die Prismen 126 d bei 20°C/57% r.F. und 1 Vol.-% CO_2 gelagert. Vor und nach der Lagerung in der Carbonatisierungskammer wurden Druckfestigkeiten, O_2-Diffusion und die Porenradienverteilungen mittels Quecksilberdruckprorosimetrie (MIP) bestimmt. Separate Prüfkörper wurden ausgelagert (offen bzw. vor Niederschlägen geschützt) um die Carbonatisierung bei natürlichen Bedingungen zu beurteilen.
Die thermodynamische Modellierung erfolgte mittels GEMS PSI [5,6] in Kombination mit der PSI-Nagra Datenbank [7] und der zementspezifischen CEMDATA14 Datenbank [8-11]. Um den Effekt der Carbonatisierung auf die Zusammensetzung der Hydratphasen zu modellieren, wurden die hydratisierten Zementpasten analog zu [3,12] virtuell mit trockener synthetischer Luft, welche 1 Vol.-% CO_2 enthielt, titriert. Der mittels quantitativer XRD bestimmte Hydratationsgrad der Pasten am Ende der Vorlagerung wurde als Startpunkt für die Modellierung verwendet.

Tab.1:
Chemische Zusammensetzung der verwendeten Bindemittelkomponenten in Masse-% (LOI = Glühverlust)

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	SO_3	CO_2	LOI
CSA Klinker	39.84	9.13	29.94	1.33	4.18	0.74	0.49	0.41	11.82	0.26	0.84
Anhydrit	44.91	<0.05	0.09	0.08	0.09	<0.04	<0.02	<0.01	53.82	0.18	1.02
Gips	43.39	1.86	0.56	0.25	1.73	<0.04	0.16	0.03	43.39	1.69	19.80
CEM I 52.5 R	61.28	19.33	4.93	3.12	4.02	0.34	0.98	0.28	3.62	0.48	1.63

3. Ergebnisse und Diskussion
3.1. CO_2-Bindekapazität

Die theoretische CO_2-Bindekapazität kann als die maximale Menge CO_2 definiert werden, mit der die Hydratphasen reagieren können, wenn ein Hydratationsgrad von 100% angenommen wird [3]. Abb. 1a zeigt die Resultate für die untersuchten Systeme, normiert auf 100 cm^3 Mörtel.
Von den 4 CSA-basierten Systemen hat der reine Klinker die höchste Bindekapazität. Durch die Zugabe von Calciumsulfat (CSA-Zemente) reduziert sich die Bindekapazität, da Calciumsulfate kein CO_2 binden können. Der Portlandzement hat erwartungsgemäss die höchste CO_2-Bindekapazität, da er im Vergleich zu den CSA-Systemen den höchsten CaO-Gehalt im Bindemittel aufweist (Tab. 1).
Die tatsächliche Bindekapazität ist jedoch geringer, da in der Regel kein Hydratationsgrad von 100% erreicht wird, vor allem bei der hier verwendeten Vorlagerung gemäss SIA 262/1:2013 Anhang I, die nur eine Lagerung unter Wasser

bis zum dritten Tag vorsieht. Basierend auf der quantitativen Phasenanalyse der Zementpasten nach der Vorlagerung mittels XRD und TGA wurden die tatsächlichen CO_2-Bindekapazitäten unter der Annahme berechnet, dass die unhydratisierten Klinkerphasen nicht mit dem CO_2 reagieren. Diese tatsächlichen Werte der CO_2-Bindekapazitäten sind ca. 30-35% niedriger als die theoretischen Werte in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen [3].

3.2. Thermodynamische Modellierung

Die thermodynamische Modellierung - dargestellt in Abb. 1b am Beispiel des Mörtels CSA-M2-A – zeigt, dass bei der Reaktion der Hydratationsprodukte mit CO_2 zunächst die AFm-Phasen reagieren. Monosulfat reagiert zu Monocarbonat, welches anschliessend ebenfalls abgebaut wird. Das freiwerdende CO_2 wird in Ettringit eingebaut [3]. Dies führt sogar zu einer Zunahme des Ettringitgehalts und zu einem Maximum des Hydratphasenvolumens und im Gegenzug zu einem Minimum der Porosität, welche evt. die weitere Carbonatisierung erschweren könnte. Diese berechnete Zunahme der Ettringitmenge muss jedoch nicht notwendigerweise in realen Proben auftreten, da dort die verfügbare Wassermenge limitiert ist und für derartige Phasenumwandlungen Lösungs- und Ausfällungsprozesse erforderlich sind. Als letzte Phase reagiert dann Ettringit mit dem CO_2 in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten [3,13]. Die thermodynamisch stabilen Phasen in der vollständig carbonatisierten Probe sind Gips, mikrokristallines $Al(OH)_3$, Calcit und amorphes SiO_2.
Der anfängliche pH-Wert von 12.5 sinkt auf 10.5, wenn Strätlingit vollständig abgebaut ist, und bleibt auf diesem Wert, solange noch Ettringit vorhanden ist. Nach Abbau des Ettringits sinkt der pH-Wert auf ca. 7.5.

Abb. 1: a) Theoretische (bei vollständiger Hydratation) und tatsächliche (nach 28 d Vorlagerung) CO_2-Bindekapazität pro 100 g Mörtel, b) thermodynamische Modellierung der Veränderungen der Phasenzusammensetzung von Probe CSA-M2-A in Abhängigkeit von der CO_2-Aufnahme.

3.3 Carbonatisierungstiefe

Abb. 2a zeigt die Carbonatisierungstiefen bei Lagerung bei 20°C/57% r.F. und 1 Vol.-% CO_2. Der Carbonatisierungsfortschritt ist bei der Probe mit dem mittleren Anhydritgehalt (CSA-M1-A) am raschesten, während er bei CSA-M0 und vor allem bei CSA-M2-A deutlich langsamer stattfindet. CSA-M2-A carbonatisiert sogar noch langsamer als der Portlandzementmörtel (PZ). Wird Gips statt Anhydrit verwendet (CSA-M2-G vs. CSA-M2-A) ist der Carbonatisierungsfortschritt etwas schneller.
Der Carbonatisierungsfortschritt der ausgelagerten Proben (Abb. 2b) zeigt dieselben Trends. Die vor Niederschlägen geschützten Proben carbonatisieren dabei schneller als die ungeschützten, da bei letzteren aufgrund der Niederschläge die Poren zeitweise mit Wasser gefüllt sind, so dass das Eindringen von CO_2 erschwert ist.

Abb. 2: a) Carbonatisierungstiefen bei 20°C/57% r.F. und 1 Vol.-% CO_2, b) Mit Phenolphthalein besprühte Bruchflächen der Mörtel (4 cm x 4 cm) nach 6 Monaten bzw. 1 Jahr Aussenlagerung.

3.4 Druckfestigkeit

Abb. 3a zeigt die Mörteldruckfestigkeiten nach der Vorlagerung und nach 126 d Lagerung bei 20°C/57% r.F. und 1 Vol.-% CO_2. Der Mörtel mit dem CSA-Klinker (CSA-M0) zeigt nach der Vorlagerung die höchsten Festigkeiten, gefolgt vom Mörtel CSA-M2-A. Der Mörtel mit dem geringeren Anhydritgehalt (CSA-M1-A) zeigt geringere Festigkeiten als CSA-M0 und CSA-M2. Der Ersatz von Anhydrit durch Gips (CSA-M2-A vs. CSA-M2-G) führt zu etwas geringeren Festigkeiten. Der Portlandzementmörtel (PZ) zeigt von allen Mörteln die geringsten Festigkeiten.
Keiner der Mörtel zeigte signifikante Festigkeitsverluste nach der Lagerung in der Carbonatisierungskammer. Mit Ausnahme von CSA-M1-A zeigten alle CSA-Mörtel sogar eine Festigkeitszunahme. Der PZ zeigte die deutlichste Festigkeitszunahme von allen Mörteln, was zum einen durch die fortdauernde Hydratation während der Lagerung in der Carbonatisierungskammer verursacht wird. Zum anderen erfolgt durch die Carbonatisierung eine Verdichtung des Gefüges [12].

3.5 Permeabilität und Porosität

Abb. 3b zeigt die O_2-Diffusionskoeffizienten nach der Vorlagerung und nach 126 d Lagerung bei 20°C/57% r.F. und 1 Vol.-% CO_2. In den CSA-Mörteln nehmen die O_2-Diffusionskoeffizienten nach der Vorlagerung mit steigendem Anhydritgehalt ab. Wird Gips statt Anhydrit verwendet (CSA-M2-A vs. CSA-M2-G), führt dies zu einem höheren O_2-Diffusionskoeffizienten. Der O_2-Diffusionskoeffizient des PZ ist in der Grössenordnung von CSA-M0 und CSA-M1-A.
Nach der Lagerung in der Carbonatisierungskammer sind die O_2-Diffusionskoeffizienten etwas höher (CSA-M2-A) bzw. ca. doppelt so hoch (alle andern Mörtel) wie nach der Vorlagerung.

Abb. 3: a) Druckfestigkeit b) O_2-Diffusionskoeffizient der Mörtel nach der Vorlagerung und nach 126 Tagen Lagerung bei 20°C/57% r.F. und 1 Vol.-% CO_2.

Abb. 4a und 4b zeigen der Porenradienverteilungen (MIP) der Mörtel nach der Vorlagerung und nach 126 d Lagerung bei 20°C/57% r.F. und 1 Vol.-% CO_2. Die CSA-Mörtel zeigen bei der Porenverteilung nach der Vorlagerung denselben Trend wie bei den Festigkeiten. Mit variierendem Anhydritgehalt zeigt CSA-M2-A die geringste Porosität und CSA-M1-A die höchste. Der Ersatz von Anhydrit durch Gips (CSA-M2-A vs. CSA-M2-G) führt zu etwas höheren Porositäten.
Nach der Lagerung in der Carbonatisierungskammer erhöht sich die Porosität für CSA-M0 und CSA-M1-A, für CSA-M2-G geringfügig, während sie für CSA-M2-A nahezu unverändert bleibt. Diese Resultate korrelieren sehr gut mit den O_2-Diffusionskoeffizienten und den Carbonatisierungsgeschwindigkeiten. Der PZ zeigt in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen [12] eine Abnahme der Porosität nach Lagerung in der Carbonatisierungskammer.

Abb. 4: Porenradienverteilungen (MIP) nach der Vorlagerung und nach 126 Tagen Lagerung bei 20°C/57% r.F. und 1 Vol.-% CO_2, a) Einfluss des Verhältnisses Calciumsulfat / Ye'elimit, b) Einfluss der Art des Calciumsulfats und Vergleich mit PZ.

3.6 Tiefenprofile mittels XRD und IR-Spektroskopie

Abb. 5a zeigt am Beispiel des Systems CSA-M2-A IR-Messungen an Tiefenprofilen einer teilweise carbonatisierten Zementpaste. Die Resulate zeigen deutlich, dass auch im nicht durch Phenolphthalein gefärbten Bereich noch Ettringit vorhanden ist. Dies wird durch XRD-Messungen (Abb. 5b) bestätigt. Im carbonatisierten Bereich ist der Ettringit nur teilweise abgebaut. Als kristalline Carbonatisierungsprodukte treten Calciumcarbonate (Calcit, Aragonit) und Calciumsulfat auf.

Abb.5: a) IR- und b) XRD-Profile der Zementpaste CSA-M2-A nach 126 Tagen Lagerung bei 20°C/57% r.F. und 1 Vol.-% CO_2.

4. Schlussfolgerungen

Die CSA-Mörtel zeigen vergleichbare (CSA-M2-A, CSA-M2-G) bzw. schnellere (CSA-M0, CSA-M1-A) Carbonatisierungsgeschwindigkeiten als der Portlandzementmörtel. Die CSA-Mörtel mit hohen Zugaben von Calciumsulfat (CSA-M2-A, CSA-M2-G) weisen ein sehr dichtes Gefüge auf (geringe O_2-Diffusionskoeffizienten, geringe Porositäten) und carbonatisieren deshalb nur langsam.
Keiner der Mörtel zeigte signifikante Festigkeitsverluste nach der Lagerung in der Carbonatisierungskammer.
Die ausgelagerten Proben zeigen dieselben Trends wie die in der Carbonatisierungskammer gelagerten Proben. Die vor Niederschlägen geschützten Proben carbonatisieren rascher als die ungeschützten.
Es ist nicht völlig klar, welche Phasenumwandlung in den CSA-Mörteln den Farbumschlag des Phenolphthaleins verursacht. Der Farbumschlag von rosa zu farblos wird nicht durch einen vollständigen Abbau des Ettringits verursacht, da auch in den farblosen Bereichen noch Ettringit mittels IR und XRD nachgewiesen werden kann. Möglicherweise spielen Inhomogenitäten im Gefüge der CSA-Mörtel eine Rolle, sowie eine teilweise Carbonatisierung an den Oberflächen von grösseren Bindemitteldomänen, während der innere Teil nicht carbonatisiert ist, wie es auch beim Portlandit in Portlandzement beobachtet wird.
Die Resultate zeigen, dass mit optimierten Mischungszusammensetzungen mit Mörteln auf Basis CSA ähnliche Carbonatisierungswiderstände erreicht werden wie für Mörtel auf Basis Portlandzement.

Danksagung

Die Autoren danken Boris Ingold, Luigi Brunetti und Daniel Käppeli (Empa) für ihre Unterstützung bei den Laborarbeiten und Dr. Andreas Leemann für die fachlichen Diskussionen. Italcementi S.p.A., HeidelbergCement Group, Bergamo (Italien) wird für die finanzielle Unterstützung des Projektes gedankt.

Literatur

[1] Gartner, E.: *Industrially interesting approaches to "low-CO_2" cements*, Cement and Concrete Research 34 (2004), S. 1489-1498.

[2] Juenger, M.C.G.; Winnefeld, F.; Provis, J.L.; Ideker, J.H.: *Advances in alternative cementitious binders*, Cement and Concrete Research 41 (2011), S. 1232-1243.

[3] Hargis, C.W.; Lothenbach, B.; Müller, C.M.; Winnefeld, F.: *Carbonation of calcium sulfoaluminate mortars*, Cement and Concrete Composites 80 (2017), S. 123-134.

[4] Parrott, L.J.; Killoh, D.C.: *Carbonation in a 36 year old, in-situ concrete*, Cement and Concrete Research 19 (1989), S. 649-656.

[5] Wagner, T.; Kulik, D.A.; Hingerl, F.F.; Dmytrieva, S.V.: *GEM-Selektor geochemical modeling package: TSolMod library and data interface for multicomponent phase models*, Canadian Mineralogist 50 (2012), S. 1173-1195.

[6] Kulik, D.A.; Wagner, T.; Dmytrieva, S.V.; Kosakowski, G.; Hingerl, F.F.; Chudnenko, K.V.; Berner, U.: *GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes*, Computational Geosciences 17 (2013), S. 1-24.

[7] Hummel, W.; Berner, U.; Curti, E.; Pearson, F.J.; Thoenen, T.: *Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01*, Universal Publishers/ uPUBLISH.com, USA, also Published as Nagra Technical Report NTB 02-16, Wettingen, Switzerland, 2002.

[8] Matschei, T.; Lothenbach, B.; Glasser, F.: *Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system* $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}CaSO_4\text{-}CaCO_3\text{-}H_2O$, Cement and Concrete Research 37 (2007), S. 1379-1410.

[9] Lothenbach, B.; Matschei, T.; Möschner, G.; Glasser, F.P.: *Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement*, Cement and Concrete Research 38 (2008), S. 1-18.

[10] Lothenbach, B.; Pelletier-Chaignat, L.; Winnefeld, F.: *Stability in the system* $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}H_2O$, Cement and Concrete Research 42 (2012), S. 1621-1634.

[11] Dilnesa, B.Z.; Lothenbach, B.; Renaudin, G.; Wichser, A.; Kulik, D.: *Synthesis and characterization of hydrogarnet* $Ca_3(Al_xFe_{1-x})_2(SiO_4)_y(OH)_{4(3-y)}$, Cement and Concrete Research 59 (2014), S. 96-111.

[12] Shi, Z.; Lothenbach, B.; Geiker, M.R.; Kaufmann, J.; Leemann, A.; Ferreiro, S.; Skibsted, J.: *Experimental studies and thermodynamic modeling of the carbonation of Portland cement, metakaolin and limestone mortars*, Cement and Concrete Research 88 (2016), S. 60-72.

[13] Gastaldi, D.; Bertola, F.; Canonico, F.; Buzzi, L.; Mutke, S.; Irico, S., Paul, G.; Marchese, L.; Boccaleri, E.: *A chemical/mineralogical investigation of the behavior of sulfoaluminate binders submitted to accelerated carbonation*, Cement and Concrete Research 109 (2018), S. 30-41.

Ansprechpartner

Dr. Frank Winnefeld frank.winnefeld@empa.ch
Dr. Craig C. Hargis
Sarah Steiner
Dr. Josef Kaufmann
Dr. Andreas Borgschulte
Dr. Barbara Lothenbach
Empa
Überlandstrasse 129
8600 Dübendorf/Schweiz

Dr. Maurizio Marchi
Dr. Stefano Allevi
GPI – Global Product Innovation Department
Italcementi S.p.A.
Heidelbergcement Group
Via Stezzano, n°87
24126 Bergamo/Italy

Dr. Wolfgang Dienemann, Dr. Mohsen Ben Haha

Progress in the development of Ternocem – a belite ye´elimite ferrite cement

Abstract

In the last few years HeidelbergCement progressed substantially in the development and scientific understanding of Ternocem, a new, low CO2 cement type primarily based on belite and ye´elimite. Through a number of industrial scale clinker production and cement grinding trials a solid understanding has been developed on the key process and chemical/mineralogical parameters that determine clinker and cement performance.
Through variations in the belite to ye´elimite ratio in the clinker, the level of sulfate addition and selection of the retarder and its dosage the mortar and concrete workability and hardening characteristics can be controlled in a wide range. The very high early strength of Ternocem makes it a very favourable cement for pre-cast applications. Together with the very low shrinkage Ternocem is also well suited for a wide range of other applications such as fast repair concrete or many mortar formulations, e.g. tile adhesives, screeds or repair mortars. A number of full scale pre-cast production trials have been conducted that confirm the good workability of Ternocem concrete and its superior strength development that substantially speeds up the production cycle.
Finally in-house measurements as well as results from the EU-funded ECO-Binder project confirm that a reasonable durability can be achieved with concrete based on Ternocem®. This paves the way for a wide spread application also in structural concrete.

1. Introduction

Due to increasingly stricter environmental regulations and the necessity to reduce significantly the global CO_2 footprint, cement producers are under pressure to develop "green" cement and concrete solutions [1]. One result of these efforts is the development of new types of low-CO_2 cements. A new special class of these binder types are ye'elimite-rich ($C_4A_3\$$) calcium sulphoaluminate (CSA) cements (e.g. Alipre® produced by Italcementi), which were originally developed and commercialised in China under the name "Third Cement Series". Other subgroups of CSA are belite ye'elimite ferrite (BYF) (Ternocem®) clinkers. One major advantage of this technology is that these clinkers are produced with a similar technology as OPC. Industrial by-products and waste can be used as main raw material source. The main environmental and economic benefits compared to OPC are:

- Improvement in resource efficiency by the valorisation of inorganic waste and residue streams as main raw meal components
- Improvement in energy efficiency in the clinker production and cement grinding
- At least 30% reduction of raw material-related CO_2 emissions

The major phases of BYF are belite (C_2S), ye'elimite ($C_4A_3\$$) and ferrite ($C_2A_{(1-x)}F_x$, e.g. brownmillerite). The fast hydration of ye'elimite provides the high early strength and its full

hydration is typically achieved between 24 and 48 hours. Contrary, belite and ferrite phases mainly contribute to the late strength development starting typically from 7 days on [2].
HeidelbergCement AG has developed and patented its own technology during the last years (initially called CSAB or BYF and later registered the name Ternocem® as a trademark) [3]. The main novelty of this technology is the formation and hydraulic reactivity of ternesite. Ternesite is already contributing from the first day of hydration bridging the gap between the rapid ye'elimite reaction and late strength contribution of belite and ferrite [4].
During the last years, we have investigated several parameters to optimize the technology with regard to the use of alternative raw materials, production and processing technologies and ultimately the development of cement and its use in concrete. Several studies were successfully conducted to investigate the performance of Ternocem® and to optimize relevant aspects for specific concrete applications like ready mix or precast. In addition, the impact of the concrete technology was investigated with a clear focus on assessing and optimizing the durability of such concretes.
This paper summarizes the actual understanding of the Ternocem® technology in a concise manner. The ultimate goal is to build a common understanding how this technology needs to be applied and which cement compositions should be targeted for a given application.

2. Raw materials and clinker formation

Almost all raw mixes tested in laboratory, semi-industrial or industrial trials allow the formation of highly reactive Ternocem® clinkers. The key factor to obtain a reactive clinker is to introduce and maintain the targeted chemistry in the kiln, e.g. avoiding the volatilization of sulphur or the formation of build-ups and rings. The composition, e.g. presence of minor phases, and the crystallinity of the raw materials (e.g. slags) significantly affects the clinker formation and reactivity [5]. The overall resulting clinker mineralogy is quite complex which makes studies of the influences of each component and the distinction among the effects even more challenging.
Besides the major phases typically some reactive minor phases are formed : ternesite ($C_5S_2\$$), C_3A, $C_{12}A_7$ and CA. The semi-industrial and industrial trials of HeidelbergCement confirmed the actual state-of-the-art knowledge arising from laboratory studies [6]. Depending on the raw mix design, the additional sulphate not bound by ye'elimite is present in the form of hard-burnt anhydrite and calciolangbeinite.
Other minor phases can be present in these clinkers if the process is not optimized and the temperature not well controlled during the production process. The phases depending on the raw materials used are C_2AS (gehlenite), MgO (periclase), $CaTiO_3$ (perovskite), Al_2O_3 (corundum), Fe_3O_4 (magnetite), Fe_2O_3 (hematite) and SiO_2 (quartz) depending on the used limestone and on the industrial by-product qualities. Free lime is almost absent in all clinkers.
The beta-C_2S polymorph is the dominant reactive calcium silicate formed in all BYF clinkers. Literature and internal lab and kiln investigations showed that ternesite can be present only in BYF if next to the presence of belite, an excess anhydrite, a production

process below or around 1220°C or a high sulphate atmosphere in the kiln and/or a slow cooling rate are present [7]
It is possible to replace bauxite to high extents or even fully by industrial by-products. One limiting parameter, for the substitution of e.g. bauxite and limestone by industrial byproducts, is the ratio of SiO_2 to Al_2O_3 and the targeted C_2S and C_4A_3S contents of the clinker. It was demonstrated that not only the overall raw mix composition but all the related parameters (e.g. chemistry, mineralogy, fineness, microstructure, homogeneity, etc.) influence the clinker mineralogy.
The chemistry of a typical Portland clinker is compared to these two clinkers in

Table .

Table 1 Compositional ranges of clinkers.

	Portland (%)	CSA (%)	BYF / Ternocem® (%)
CaO	55 – 75	35 – 45	45 – 58
SiO_2	15 – 25	5 – 10	15 – 20
Al_2O_3	2 – 6	25 – 35*	15 – 22
Fe_2O_3	0 – 6	0 – 6	2 – 10
SO_3	0.3 – 1.5	6 – 30	6 – 15

The range of mineralogy of the clinkers produced is presented in Table 2.

Table 2 Comparison of the compositional ranges of the mineralogical phase assemblages of Portland, BYF and CSA clinkers and cements

	Portland (%)	CSA types (%)	Ternocem® (%)
Clinker			
C_3S	55 – 75	0 – 5	0 – 5
C_2S & $C_5S_2\bar{S}$	10 – 20	0 – 50	45 – 75
C_3A, CA, $C_{12}A_7$, CA_2	5 – 10	0 – 20	0 – 5
C_4AF	5 – 10	0 – 40	2 – 30
$C_4A_3\bar{S}$		45 – 75	20 – 45
Cements			
Clinker	94-97	70-100	85-100
$C\bar{S} \cdot xH$	3 – 6	0 – 30	0 – 15

The differences in ye'elimite vs. belite content and the sulphate addition influence the strength levels and strength development pattern.

3. Cement properties

3.1. Retarders

Ye'elimite as well as minor components like calcium alkali sulphate (e.g. calciolangbeinite $C_2K\bar{S}_3$) and mayenite ($C_{12}A_7$) immediately react with water. This property is the key point of

the unique early age strength gain of CSA and BYF cement. However, one of its drawbacks is the necessity of the usage of set regulators. Traditional set regulators used for Portland cement are not satisfactory for Ternocem technology and the usage of retarders to provide technologically sufficient open time is required. Calcium sulfate acts as a reaction partner for ye'elimite. Our investigations revealed that:

- The early hydration is very rapid and needs to be controlled by a retarder to assure the applicability of cements in mortars and concretes [8].
- The evolution of the compressive strength is strongly influenced by the presence and type of a retarder [9]. Not properly retarded binders reveal a lower compressive strength and durability.
- The addition of sulphate does not slow down the early reactions. The sulphate content has a significant impact on the compressive strength evolution and optimal retarder dosage.

During the Ternocem project, many potential retarders and their combination were tested. Tests were based on polycarboxy acids, their salts, gluconates, amines and inorganic acids / salts (phosphoric). These tests were, however, not leading to satisfying results. Experimental studies revealed that:

- Some of the retarders / combinations tested assure suitable workability of the cement mortar and concrete. However, when mortar is not mixed, it loses its workability rapidly. After a re-mixing, the mortar recovers its workability and sometimes even shows bleeding. The compressive strength evolution of such binders is considerably affected.
- Some retarders slow down the early reaction but cause very low 1-day compressive strength. Others like tartaric acid properly retards high sulphate systems but prove a detrimental impact on the shrinkage behaviour and early strength.
- Borax assures sufficient open time without the need of frequent re-mixing and can be adjusted over a broad span with a steady evolution at any sulphate level. The strength level is the highest without a single detrimental impact on the shrinkage behavior (see figure 1

The impact of the proper borax dosage on the mortar spread and of the compressive strength of BYF mortars is shown in Figure .

Figure 1 Effect of retarders on the mortar spread (left) and compressive strength evolution (right) of Ternocem cement

3.2. Cement formulation

Impacts of cement sulfate level, fineness of components and way of preparation on cement properties were investigated using clinkers from lab, pilot and industrial scale. The following key differences to OPC and general conclusions can be drawn:

- Increasing the clinker fineness from e.g. d90 < 60 µm to d90 < 40 µm has only a limited impact on strength development after 1 day of hydration. But it influences the early reactivity and hence the retarder dosage needed. However, too coarse belite can limit its reaction and contribution to the performance. Moreover, too coarse ye'elimite should be avoided as it can cause expansion and cracking.
- Supplementary cementitious materials (SCMs) like ashes, slags and limestones can be used at 10% or more sometimes even with superior properties compared to the plain cements.
- The best performing SCMs in all cements is fly ash, whereas limestone and dolomite show good results at middle to high calcium sulfate dosages
- Anhydrite, gypsum or mixture of thereof can be used without affecting the cement performance.
- The presence of hemihydrate (also called bassanite $C\bar{S} \cdot 0.5H$) strongly affects the early properties of mortars and concretes, i.e. shortening of the setting times. Several dosages of borax (0-1 %) and anhydrite (0-10 %) were tested. The results are presented in the form of the contour maps in Figure 2. The colour profiles show comparable levels of compressive strength, see legends.

At one day, the highest compressive strength was found for the system with the highest anhydrite dosage. The optimum borax dosage is close to 0.5 %. Up to borax dosage of ~0.5 %, borax has only a little impact on the strength which depends mainly on the anhydrite content. Increasing the borax dosage above 0.5 % , a pronounced negative impact on the 1-day compressive strength, particularly at high anhydrite content (>5 %) was observed. Above 0.8 % of borax, the negative impact is observed for all systems independent of the anhydrite content.

A similar picture is observed at two days. For a given anhydrite content, the highest compressive
strength is observed for 0.5 % borax. The change of the borax content, in both directions, results in a decrease of the compressive strength.

At later ages (28 and 90 days), The optimum dosage of borax and anhydrite changes when compared to early times; it is around 0.8 % and 4 %, respectively. The change of the composition from that optimal composition results in a decrease of the compressive strength (see Figure 2)

Figure 2: Effect of anhydrite and borax dosage on the evolution of the compressive strength. The grey squares depict the measurement points.

4. Concrete technology

The applicability of Ternocem cements in concrete production was verified in several laboratories incl. external ones and in several full-scale ready mix and precast test campaigns. Generally, the common mix design rules and the usual concrete technology, valid for Portland clinker-based concretes, was found suitable to design and produce Ternocem concrete with requested fresh properties and strength development. Additionally, Ternocem cements and concretes were found to be compatible with common admixtures such as superplasticizers or air-entraining agents originally developed for Portland clinker-based cements.. However, each combination of BYF cement and an admixture should be tested in advance to verify the compatibility and to determine the dosage response since it might be different from usual cements.

4.1. Effect of admixtures

Dosage response of superplasticizers on the workability showed that the differences of performance between different plasticizers were small, especially with increasing dosages (Figure3).
Similarly, the impact of plasticizers on workability retention and on compressive strength development was only subtle. Based on these findings, it seems that superplasticizer type and dispersing action have limited impact on the BYF concrete workability (Figure 4)

Figure 3. Impact of superplasticizer dosage on the initial slump of Ternocem and OPC concrete

Figure 4. Impact of different superplasticizer on slump retention of Ternocem concrete.

4.2. Volume stability

Volume stability is a crucial property of any building material intended for long term application. Since the cementitious materials are nanoporous, the capillary tension caused by water-vapour interfaces present is the main driving force of their deformations. These interfaces are created by loss of liquid water due to its consumption by hydration and/or by

water evaporation. The impact of the Ternocem cement composition and mortar w/c ratio on the volume stability was assessed by measuring:

- the autogenous shrinkage, i.e. the length deformation of sealed samples preventing drying
- the drying shrinkage where water evaporation was not prevented.

4.2.1. Autogenous shrinkage

The autogenous shrinkage was measured using two test methods (Figure 5):

- Shrinkage cone
- Shrinkage channel

In the shrinkage cone test, fresh mortar is filled into a cone which extends upwards. The mortar is sealed and its vertical deformation measured. Based on cone geometry, lateral deformations result in vertical deformation as well as the mortar “settles” down to the tip of the cone. The advantage is that the deformations are measured accurately and the material is not influenced by the measurement at all.

However, since the deformations are measured in the direction of gravity, they include the early age compaction of the materials caused by segregation, release of air-void etc.

In the shrinkage channel test, the mortar is filled into 1 m long channel whose end- faces can freely slide, are anchored into the mortar and are attached to displacement sensors. The advantage of this method lays in that it measures horizontal deformation and hence excludes the early compaction effects.

Figure 5. Autogenous shrinkage measured by cone and channel. BYF cement with 10 % AH at left, BYF cement with 1 % AH at right.

The shrinkage is generally very low, where some of the mortars even showed marginal expansion. The shrinkage behavior depends on both the sulfate level and on the water-to-cement ratio. The cement with 1 % AH added shrunk while the increasing sulfate addition promoted expansion. Increasing w/c ratio further increased the deformations, which enhanced these differences among sulfate levels.

4.2.2. Drying shrinkage

The drying shrinkage was measured after curing the mortar prisms for 7 days under water followed by drying at 65 % RH at 20 °C. Beside Ternocem cements, an additional set of references using CEM I 42.R was done for comparison (Figure 6). The results concluded that the drying shrinkage of BYF cements is significantly lower than those of CEM I. The Ternocem with 10 % AH has the lowest shrinkage (~7 times lower than CEM I), followed by 4 % AH (~3 times lower) and 1 % AH (~twice lower). Neither Ternocem cements nor CEM I results are very sensitive to the w/c ratio. The shrinkage of mortars with the lowest w/c of 0.35 is marginally higher, which can be associated with their higher paste contents (to keep the paste volumes constant).

Figure 6. Drying shrinkage of mortar prisms exposed to 60 % RH after 7 days of water curing.

5. Durability

The investigations of the impact of sulfate level on the durability performance of concretes is a still ongoing process at HeidelbergCement. Additionally, a large experimental campaign is ongoing in external laboratories as part of the Eco-binder EU project, where also competitors BYF cements are assessed (Table3). In the table below, the durability performance of BYF concretes in general is summarized and compared to common OPC concrete. Details follow below the table.

Table 3 Durability of BYF concrete compared to a common concrete

Property	BYF laboratory performance compared - Portland-clinker based cements	Note
Compressive strength	superior at early ages; later age strength dependent on cement composition	related to belite reactivity in clinker and to sulfate level and ye'elimite content

Carbonation	comparable	comparable to Portland composite cements for BYF clinkers with reactive belite
Water penetration resistance	comparable	limited data
Capillary suction	Not Clear	limited data, related to belite reactivity
Freeze-thaw resistance	comparable, but challenging	Excellent performance when properly air-entrained. However, excessive air voids filling by hydrates observed for CSA (high ye'elimite, initial Eco-binder results).
Chloride resistance	Not clear	Limited data and understanding so far.
Sulfate resistance	superior	Based on laboratory results. No field data available.

Compressive strength at early age is generally higher in BYF concretes. Later age strength development depends on belite reactivity and sulfate level. High sulfate level and belite with low reactivity reduce the later age strength development.
Carbonation resistance is directly linked to the belite reactivity. Capillary suction and its development is an indicator for porosity development and its refinement/connectivity. At early ages, higher values of sorptivity were observed. These reduce as belite reacts which makes this property sensitive to belite reactivity.
Early stage prototype Ternocem cements and concretes experienced excellent freeze-thaw and scaling resistance if properly air-entrained. Currently available materials from industrial trials have laboratory performance comparable to common composite cements. The excellent performance was as well reported from external laboratories.
Chloride resistance of BYF cements is not yet fully understood based on accelerated as well as non-accelerated tests. Additionally, the rapid Chloride migration test used for common cements is challenging since the front formed is poorly visible when using standardized methods (silver nitrate indicator) and often non-parallel to the exposed surfaces. More detailed investigations are ongoing internally as well as within the Eco-binder project.

6. Example of application: precast

Within the Eco-binder EU funded project, full scale BYF insulated panels were produced. After mix design development and performance assessment, full triasl were conducted at NouvaTesi precast plant in northern Italy (Figure 7) during May and June 2017. The aim was to verify the applicability of BYF cements and of the lab-developed mix designs.
Ternocem, containing 4 % of gypsum and 0.5 % of technical borax was used for this trial. Concrete recipe contained 380 kg/m3 cement, w/c ratio of 0.4, additional 19 l/m3 of 4% boric acid and superplasticizer. The retarder dosage was intentionally high to stay on the save side even at the high temperatures. The concrete was mixed in full scale mixer of 2 m^3 and its fresh and hardened properties were assessed. Additionally, reinforced concrete panels were cast. The outer temperature was between 30 and 35 °C and the concrete had 27 °C after mixing.

Figure7. Precast plant (NouvaTesi, Italy) where panel production within Eco-binder project took place: batching and mixing plant.

Despite the high temperatures, the slump was stable at 21±2 cm over 2 hours of measurement matching the targets of the lab developments. The open time was estimated to around 4 hours. The compressive strength reached ~30 MPa after 20 hours, 35 MPa after 3 days and 46 MPa at 28 days. The reinforced panels were successfully produced and the production of full-scale insulated BYF panels is scheduled for August 2017 (Figure 8).

Figure 8. Precast plant (NouvaTesi, Italy) where panel production within Eco-binder project took place: first panels produced.

7. Conclusions and perspectives

BYF and Ternocem® type clinkers can be produced from various raw materials types and qualities in existing plants. Moreover, these type of clinkers revealed a high binding potential for heavy metals.

- Ternocem® cements are generally suitable for concrete production and especially for precast application:
- High early strength and low shrinkage are the most important characteristics of the cement and resulting concrete
- Desired open time can be achieved by adjusting the dosage of retarder
- Concrete technology does not differ too much from known OPC systems
- Good environmental impact

Further improvements of this technology can be achieved

- Targeted clinker production for specific use possible using the same raw materials but in different proportions
- Targeted clinker production for specific application using different raw materials (e.g. with low alkali, chloride and fluoride contents) but maintaining similar clinker composition
- Optimizing the production concept regarding the needed raw material / raw mix fineness, materials feeding points, optimum sinter zone temperatures, alternative fuels use, etc.
- Concrete technology will be further investigated with more focus on durability issues.
- Additional development of concrete recipes for specific concrete goods

- Continuous collaboration with external partners regarding the development of admixtures, e.g. retarders and plasticisers, optimized for the use in CSA and BYF / Ternocem®

8. Literature

[1] E. Gartner and T. Sui, “Alternative cement clinkers,” *Cem. Concr. Res.*, Feb. 2017.

[2] E. Gartner, “Industrially interesting approaches to low-CO2 cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1489–1498, Sep. 2004.

[3] W. Dienemann, D. Schmitt, F. Bullerjahn, and M. B. Haha, “Belite-Calciumsulfoaluminate-Ternesite (BCT)-a new low carbon clinker technology,” *Cem. Int.*, vol. 11, no. 4, pp. 100–109, 2013.

[4] F. Bullerjahn, D. Schmitt, and M. Ben Haha, “Effect of raw mix design and of clinkering process on the formation and mineralogical composition of (ternesite) belite calcium sulphoaluminate ferrite clinker,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 59, pp. 87–95, May 2014.

[5] F. Bullerjahn, M. Zajac, and M. Ben Haha, “CSA raw mix design: effect on clinker formation and reactivity,” *Mater. Struct.*, Oct. 2014.

[6] T. Hanein *et al.*, “Stability of ternesite and the production at scale of ternesite-based clinkers,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 98, pp. 91–100, Aug. 2017.

[7] I. Galan, A. Elhoweris, T. Hanein, M. N. Bannerman, and F. P. Glasser, “Advances in clinkering technology of calcium sulfoaluminate cement,” *Adv Cem Res Rev.*, 2016.

[8] M. Zajac, J. Skocek, F. Bullerjahn, and M. Ben Haha, “Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho-aluminate (CSA) type cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 84, pp. 62–75, Jun. 2016.

[9] J. Skocek, M. Zajac, B. Bullerjahn, and M. Ben Haha, “Effect of retarders on the early performance of CSA-type cement,” *19th Ibausil Weimar Ger.*, 2015.

Wolter, Albrecht
Technische Universität Clausthal

Aspekte der Konstitution, Analytik und Performance von Portland-Kompositzementen

1. Einleitung

Die allseits bekannten Gründe für die Forderung nach weiterer Reduzierung der CO_2-Last von Betonen verstärken auf Seiten der Zementherstellung den Druck zur weiteren Verminderung des Klinkerfaktors in Zementen. Wichtigstes Substitut für Klinker ist dabei granulierte Hochofenschlacke (Hüttensand), gefolgt von Kalkstein, siliciumreicher Flugasche (Steinkohlenflugasche), verschiedenen Puzzolanen und gebranntem Ölschiefer. Im Durchschnitt werden in Deutschland ca. 27 Prozent des Klinkers durch diese Stoffe substituiert, der Wert stagniert aber in den letzten Jahren [VDZ 2017].

Die Gründe für die Stagnation liegen einerseits in den hohen Performance-Erwartungen der Bauindustrie, andererseits - tendenziell zunehmend - in der mangelnden Verfügbarkeit der besonders wertvollen Substitute Hüttensand, Steinkohlenflugasche und gebrannter Ölschiefer. Kalkstein wiederum, welcher in Deutschland schier unbegrenzt verfügbar ist, kann nur einen sehr geringen Festigkeitsbeitrag liefern, weswegen sein Substitutionsgrad schon durch die Normen, ebenso wie durch die einschlägige Erfahrung, begrenzt ist.

Ein weiterer Freiheitsgrad liegt in den Betonrezepturen. Durch massiven Einsatz von Fließmitteln ist es heute möglich, den Wassergehalt der Rezepturen stark abzusenken, so dass mit geringerem Klinkergehalt im Zement und sehr guter Kornabstufung der Gesteinskörnungsbestandteile bei Substitutionsgraden bis 80 Prozent eine immer noch gute Betonfestigkeit erreicht werden kann, z.B. sogenannte RedCarb-Betone [RedCarb1, Redcarb2]. Neben dem Kostenfaktor Fließmittel leiden diese hochsubstituierten Betone unter veränderten Verarbeitungseigenschaften, sowie in Teilen auch verminderter Dauerhaftigkeit und verminderter Robustheit [NEU2016].

Dies führt zu dem Schluss, dass neben der Hauptaufgabe des Zementes, nämlich Festigkeit im Beton zu erzeugen, auch

- die Verarbeitungseigenschaften des Frischbetons,
- die Verfügbarkeit der Klinkersubstitute,
- die Dauerhaftigkeit der klinkersubstituierten Betone, und
- das Recycling des Betons

von ebenbürtiger Bedeutung ist.

Um dem gerecht zu werden, steht eine Verfeinerung des Qualitätsmanagements an, sowohl bei der Zementherstellung, als auch bei der Betonherstellung, woraus wiederum neue analytische Erfordernisse erwachsen.

2. Stand der europäischen Normung.

Das europäische Normenkomitee CEN TC 51 hat bereits im Jahre 2014 eine Revision der europäischen Zementnorm EN 197-1 verabschiedet, in welcher in Form der Zementklassen CEM II/C-M und CEM VI erweiterte Substitutionsmöglichkeiten vorgesehen sind. Allerdings wurde diese Norm wegen fehlender Anpassung des Mandats M 114 bisher nicht in Kraft gesetzt. Nichtsdestoweniger werden diese erweiterten Substitutionsmöglichkeiten in absehbarer Zeit gegeben sein.

Abb.1: Vorgesehene Zusammensetzungsfelder der neuen Zementklassen CEM II/C und CEM VI gemäß EN 197-1:2014

Unklar ist aber noch, ob und in welchem Umfang diese höher substituierten Zemente Eingang in den Markt finden können, da die europäische Kommission mit der Bauprodukten-Verordnung von 2013 die bislang geltenden "nationalen Anwendungsregeln" für die Zukunft in Frage gestellt hat. Die für ein Bauwerk erforderlichen Performance-Eigenschaften, insbesondere die Dauerhaftigkeit der jeweiligen Rezepturen, müssen also zukünftig anders nachgewiesen werden, eine generelle Einsetzbarkeit nur auf Grund der Zusammensetzung der Bestandteile ist dann rechtlich nicht mehr ausreichend.

Um diese neuen Anforderungen zu bewältigen, müssen sich Zement- und Betonhersteller daher zukünftig auf verfeinerte Untersuchungsverfahren verständigen, welche mit den erwarteten Performance-Eigenschaften sicher korrelieren. Als Beispiel für diese Problematik wurde an gleicher Stelle [WOL2012] vordem schon auf Untersuchungsergebnisse hingewiesen, dass bei identischer stofflicher Zusammensetzung ein Zement sehr leistungsfähig, mäßig leistungsfähig oder sogar nicht normgerecht sein kann. Als Hauptursache für die Performanceunterschiede kann die stark unterschiedliche „innere Kornverteilung“ (iPSD) der Zemente angesehen werden.

3. Innere Korngrößenverteilung von Zementen (iPSD)

Für Kalksteinmehl ist bekannt, dass es im Feinstbereich eine geringere Agglomerationsneigung hat als Klinker, auch wenn es chemisch keinen wesentlichen Festigkeitsbeitrag leisten kann. Hüttensand hat ebenfalls eine geringere Agglomerationsneigung als Klinker, kann aber darüber hinaus einen zu Klinker äquivalenten Normfestigkeitsbeitrag liefern. Klinker wiederum muss nur dann hochfein aufgemahlen werden, wenn eine hohe Frühfestigkeit erreicht werden muss, für die Hydratation bis 28 Tage bzw. die Normfestigkeit kann Klinker vergleichsweise gröber aufgemahlen bleiben.

Daraus ergibt sich eine interessante Arbeitshypothese für die innere Kornverteilung von zukünftigen CEM II/C-M (S-LL) - bzw. CEM VI - Zementen:

- der geringste Mahlenergieaufwand ist zu erwarten, wenn die Komponenten Hüttensand, Klinker und Kalkstein gemeinsam vermahlen werden, dann reichert sich nämlich die relativ harte Komponente Hüttensand im Grobanteil und die relativ weiche Komponente Kalkstein im Feinstanteil an. Klinker bildet überwiegend den mittleren Kornverteilungsabschnitt; die resultierende Festigkeit wird aber in diesem Fall fast ausschließlich aus dem Klinkeranteil generiert und bleibt deshalb relativ niedrig.
- Steht die Frühfestigkeit im Vordergrund, dann muss der Kalksteinanteil ganz überwiegend im groben Kornverteilungsbereich angesiedelt sein, der Klinker ganz überwiegend den Feinstbereich abdecken und der Hüttensand den mittleren Kornverteilungsbereich dominieren. Da das Festigkeitspotenzial des Hüttensandes bei dieser Verteilung nicht voll ausgeschöpft wird, wird nur eine vergleichsweise mittlere 28-Tage-Festigkeit erreicht. Auch der Wasseranspruch kann auf Grund der Dominanz von Klinker im Feinstkorn trotz breiter PSD relativ hoch sein.
- Nur mit getrennter Vermahlung der 3 Hauptbestandteile gelingt eine optimale Ausnutzung des Normfestigkeitspotenziales bei gleichzeitig bester Verarbeitbarkeit, indem nun das Feinstkorn ausschließlich von Hüttensand gebildet wird, der Klinker überwiegend den mittleren Kornbereich abdeckt - was für eine vollständige Hydration bis 28 Tage noch hinreichend ist - und der Kalksteinanteil wie zuvor in den gröberen Kornfraktionen verbleibt. Die Frühfestigkeit dieses Zementes nimmt bedingt durch die Dominanz des Hüttensandes im Feinstkorn allerdings ab.

Um dieses Spannungsfeld der Passgenauigkeit mit den Kundenanforderungen bewältigen zu können, muss die innere Kornverteilung der Hauptbestandteile analysierbar sein. Hierfür wurde im gerade abgeschlossenen AiF-Forschungsvorhaben Nr. 18888 N sowohl eine exaktere Labormethode, als auch eine mehr zur Qualitätssteuerung gedachte Werksmethode entwickelt [UNS2018]

Abb. 2: Prinzipielle Auswirkungen der inneren Kornverteilung (iPSD) auf den Mahlenergieverbrauch, die Frühfestigkeit und die Verarbeitbarkeit von Kompositzement (K - S - LL)

4. Substitutionsgrad und Performance

Während Hüttensand, einen noch ausreichenden Klinkeranteil vorausgesetzt, in der 28 Tage-Festigkeit mit Portlandklinker gleichziehen kann, und auch die verschiedenen Puzzolane auf längere Sicht einen hohen oder sehr hohen Festigkeitsbeitrag leisten können, ist der Festigkeitsbeitrag von Kalkstein bekanntlich denkbar gering. Da andererseits Kalkstein das kostengünstigste und langfristig am besten verfügbare Substitut für Klinker in Zementen darstellt, kann gerade mit Kalkstein der Zusammenhang zwischen Substitutionsgrad und Performance grundlegend erforscht werden.

Der genannte kleine Festigkeitsbeitrag von Kalkstein beruht hauptsächlich darauf, dass die Calcium-Aluminat-Carbonat-Hydrate thermodynamisch eine höhere Stabilität aufweisen als das Calcium-Aluminat-Monosulfat-Hydrat. Mit Calcium-Aluminat-Carbonat-Hydraten steht Ettringit im Gleichgewicht [LOT2006]. Somit kann durch das gleichzeitige Angebot von Sulfat und Carbonat, auf das Aluminat-Angebot bezogen, ein höherer Raumausfüllungsgrad erreicht werden. In der Folge entfällt der Festigkeitsverlust durch Klinkersubstitution mit Kalkstein als Nebenbestandteil bis ca. 5 Masse-% $CaCO_3$.

Schon Ellerbrock et al. [ELL1985] konnten darlegen, dass bezüglich der Frühfestigkeit, für die die Ettringitbildung eine wichtige Rolle spielt, tatsächlich bei etwa 5 % Zumahlung von Kalkstein ein Festigkeitsmaximum existiert, welches bei höherer Zumahlrate dann aber stark, schlussendlich überproportional abfällt. Dieser Festigkeitsabfall mit zunehmendem Substitutionsgrad ist noch deutlicher bei der Normfestigkeit (28 Tage), wo ein ausgeprägter Festigkeitszuwachs bei geringen Kalkstein-Zumahlungen überhaupt nicht mehr existiert. In der zitierten Untersuchung wurde allerdings der Kalkstein in allen Mischungen sehr fein aufgemahlen.

Obwohl Kalkstein tatsächlich ein rheologisch günstigeres Verhalten zeigt, als Portlandklinker, weil Portlandklinker eine höhere Agglomerationsneigung der Feinstanteile aufweist, könnte es doch insgesamt vorteilhaft sein, den tatsächlich inerten Kalksteinanteil relativ grob in den Zement einzumahlen oder zuzumischen, da die dann breitere Kornverteilung rheologisch einen günstigeren Wasseranspruch bedingt.

Die Tücke ist nun aber, dass dieses rheologisch günstigere Verhalten in der Normfestigkeitsprüfung des Zementes nach EN 196-1 nicht zum Tragen kommt, denn hier ist ein w/z-Wert von 0,50 obligatorisch. Schlimmer noch kann man bei Erhöhung der groben Zementfraktionen durch Kalkstein noch einen Malus wegen der verkleinerten Kornbandlücke zwischen Zement und Normsand erwarten.

Davon abgesehen muss auch das tatsächlich entstehende Zementstein-Gefüge immer mitbetrachtet werden. Auf Grund des Dichteunterschieds zwischen Klinker und Wasser hat der unreagierte Zementleim des Normmörtels einen Feststoff-Volumenanteil ("Raumausfüllung") von nur circa 37 %. 63 % des Leimvolumens sind mit Wasser gefüllt. Nach vollständiger Hydratation hingegen kehrt sich das Verhältnis um und nur noch knapp 40 Prozent bleiben als Porosität, wobei ein Großteil der Porosität als Gelporen auf Grund der hohen Kontraktionskräfte dem Feststoff zugerechnet werden

kann. Portlandklinker schafft es also durch Hydratation, die Raumausfüllung mindestens zu verdoppeln.

Wird nun ein Großteil des Klinkers durch Inertmaterial ersetzt, bei gleichbleibendem w/z-Wert, muss zwangsläufig ein deutlich höheres Porenvolumen übrig bleiben. Dabei sinkt die Festigkeit sogar überproportional ab, weil die entstehenden Hydratphasen hauptsächlich von den Klinkerpartikeln aus wachsen und mit zunehmenden Substitutionsgrad in immer geringeren Maß Feststoffbrücken zu anderen Partikeln bzw. Gesteinskörnern ausbilden können. Die ohnehin vorhandene mechanische Schwächezone speziell zwischen Klinker- und Gesteinskörnungspartikeln wird dadurch noch betont.

Abb. 3: Schematischer Zusammenhang von Druckfestigkeit und w/z - Wert unter Berücksichtigung der Klinkersubstitution durch Kalkstein (oben), daraus abgeleitet das Optimierungspotential durch iPSD-Optimierung (unten)

Ein Anliegen der aktuellen Zementforschung ist daher, zusätzlich zur etablierten Normfestigkeitsprüfung nach EN196-1 einen Bonus-Faktor zu entwerfen, welcher die positiven granulometrischen bzw. rheologischen Auswirkungen einer optimierten

Klinkersubstitution bezogen auf die tatsächliche Betonanwendung zum Ausdruck bringen kann [BOH2016].

Die schematische Abbildung 3 zeigt im oberen Teil vom Ausgangspunkt "w/z=0,50 vs. Festigkeit x" her mit dem Doppelpfeil die Abnahme des Klinkeranteiles (rechts, rechte Skala) und die damit verbundene Festigkeitsabnahme bei konstantem w/z (links, linke Skala), wobei der dargestellte Zusammenhang prinzipiell für jedes Prüfalter zutrifft, aber für jede Zementzusammensetzung unterschiedlich ausfällt. Hier ist Portlandkalksteinzement als Beispiel gewählt, um die Komplexität zu begrenzen.

Weicht man vom w/z=0,50 ab, dann folgt die Festigkeitszu- bzw. abnahme den ausgezogenen Linien. Diese sind im unteren Diagramm mit einer Variationsbreite belegt, um die Beeinflussung der Festigkeit durch veränderte innere Kornverteilung sichtbar zu machen. Wenn z.B. das ganze Feinstmaterial von Kalkstein abgedeckt wird, ist eine überproportionale Festigkeitsverschlechterung zu erwarten. Hingegen kann eine deutliche Erhöhung der Feinheit des Klinkeranteiles - bei immernoch breiter Kornverteilung insgesamt - den Festigkeitsverlust durch "Verdünnung" des Klinkeranteiles in erheblichem Maß kompensieren.

5. Betongerechte Zementfestigkeitsbestimmung

Damit ist das Klassenziel aber noch nicht erreicht, denn wie bereits erwähnt, kann sich der rheologische Vorteil eines iPSD-optimierten Zementes im Beton nur auswirken, wenn zwischen der Gesteinskörnung und dem Zement eine hinreichende Kornbandlücke erzeugt wird [PAL2009]. Klassischerweise wird die optimale Ausprägung dieser Kornbandlücke in der Praxis durch heuristische Vorgehensweisen ausfindig gemacht.

Inzwischen hat aber auch die Modellierung der Raumausfüllung von Kornbändern große Fortschritte gemacht [BOH2016]. Damit kann zumindest der beste Erwartungsbereich bei gegebenen Kornfraktionen bestimmt werden bzw. der Nutzen von z.B. dem Einsatz eines zusätzlichen Füllstoffes vorhergesagt werden.

Einschränkend muss aber gesagt werden, dass die Einflüsse der heute üblichen Betonzusatzmittel in dieser Modellierung noch nicht berücksichtigt werden können, da es sich um ein rein geometrisches Modell, und nicht um ein rheologisches Modell handelt. Auch die Validierung der Raumausfüllungssimulation nach LEE ist bis jetzt noch nicht befriedigend gelöst worden.

Auch neue Ansätze zur schnellen nassen Ermittlung der Packungsdichte sollten weiterverfolgt werden [WON2007].

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Erweiterung der genormten Zusammensetzungsklassen von Kompositzementen nach EN 197-1:2014 eröffnet ein großes Feld von neuen Betonrezepturen, zumal mit immer anwendungsspezifischeren Betonzusatzmitteln auch die Rheologie des Frischbetons und -mörtels zu einem weiteren Freiheitsgrad wird.

Die sehr komplexen zementtechnologischen Zusammenhänge von

- Zusammensetzung,
- Qualität der Hauptbestandteile,
- Kornverteilung (PSD),
- innerer Kornverteilung (iPSD)
- w/z - Wert und
- Fließmitteleinsatz

enthalten zwar einerseits große Potentiale hinsichtlich CO_2-Einsparung und Kostenverbesserung, stoßen aber beim Versuch ihrer Realisierung an viele, auch unerwartete Begrenzungen.

Oft läßt die vorhandene Anlagentechnik nur eine begrenzte Ausschöpfung der Möglichkeiten zu. Außerdem müssen sich neue Rezepturen am Markt erst etablieren. Dabei ist auch recht hinderlich, dass die Prüfung der Normfestigkeit nach EN 196-1 die erheblichen Unterschiede im Wasseranspruch der Zemente außer acht lässt.

Anliegen der vorgestellten Forschungen ist es daher, die Komplexität weiter aufzuklären, die Stellmöglichkeiten besser handhabbar zu machen und nach Möglichkeiten für verbesserte Normprüfverfahren zu suchen.

7. LIteratur

[BOH2016] Thomas Bohne:
Granulometrische Optimierung von Portlandkalksteinzementen - Bestimmung einer wasserangebotskorrigierten Referenzfestigkeit zur Vorhersage der Normmörtel-Frühfestigkeit
Dissertation TU Clausthal 2016

[ELL1985] H. G. Ellerbrock, S. Sprung und K. Kuhlmann:
Einfluss von Zumahlstoffen auf die Eigenschaften von Zement.
In: VDZ (Hg.): 3rd International VDZ-Congress.
Bauverlag Düsseldorf, 1985, S. 27–33.

[LOT2006] B. Lothenbach und F. Winnefeld:
Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement
Cement and Concrete Research, 2006, 36, 2, 209-226

[NEU2016] W. Neufert, I. Reuken, G. Weber, Ch. Müller, S. Palm, K. Severins, C.-A. Graubner, T. Proske und M. Rezvani:
Erforschung des Dreistoffgemisches Klinker, Hüttensand und Kalksteinmehl mit dem Ziel der Absenkung des Klinkeranteiles im Zement zur Verminderung der CO_2-Emissionen in der Zementproduktion,
dbu-Abschlussbericht 28790/02 vom 31.08.2016

[PAL2009] Sebastian Palm:
Optimierung der Raumausfüllung und der Komponentenverteilung von Multikompositzementen,
Dissertation TU Clausthal 2009

[RedCarb1] C. Begemann, A. Wachsmann, M. Heidmann-Ruhz, L. Lohaus, H. Budelmann, A. Wolter, W. Hermerschmidt, H.-W. Krauss, Development and evaluation concept for CO2 -reduced concretes CPI – Concrete Plant International - 3/2015

[RedCarb2] A. Wolter, M. Heidmann-Ruhz, H. Budelmann, A. Wachsmann, L. Lohaus, C. Begemann: Betonbauweise mit verminderter CO_2-Last, Baustoffseminar des cbm, München 15. 03. 2016

[UNS2018] Johannes Unseld und Albrecht Wolter: Neues Analyseverfahren für gemeinsam vermahlene Zemente Chem. Ing. Tech. 2018, 90, No. 4, S. 1–6

[VDZ 2017] Verein Deutscher Zementwerke (Hrsg.): Zahlen und Daten - Zementindustrie in Deutschland Verlag Bau und Technik, Düsseldorf 2017

[WOL2012] Albrecht Wolter und Sebastian Palm: Aktuelle Entwicklungen von Multikompositzementen und ihren Hauptbestandteilen ibausil Weimar 2012, P. 0.1 B_d_5a

[WON2007] H.H.C. Wong and A.K.H. Kwan, Packing density of cementitious materials: part 1—measurement using a wet packing method Mater Struct (2008) 41: 689. https://doi.org/10.1617/s11527-007-9274-5

John, Elisabeth; Stephan, Dietmar

C-S-H Keime zur Beschleunigung der Zementhydratation

1. Einleitung

Im Rahmen der Klima- und Energiepolitik der EU sollen die Treibhausgasemissionen bis 2030 um mindestens 40% im Vergleich zu 1990 gesenkt werden [1]. Die deutsche Zementindustrie trägt mit einer Emission von 17,450 Mio. Tonnen CO_2 pro Jahr (2015) wesentlich zur Problematik bei, erreichte ihr 1995 selbst gestecktes Ziel einer 28%igen Reduktion des energiebedingten CO_2-Ausstoßes jedoch 2012 [2]. Der Einsatz von alternativen Brennstoffen, sowie effektivere Brennöfen und eine verbesserte Klinkermineralogie trugen, ebenso wie die Entwicklung sogenannter „low-CO_2“ Zemente wesentlich zum Erreichen der Klimaziele bei [2–5]. Eine weitere Einsparungsmöglichkeit stellt die Reduktion des Klinkeranteils der Zemente dar. Der Anteil von Portlandkomposit- und Hochofenzementen stieg in den Jahren 2004-2015 um 28% an (Abbildung 1) [2]. Der verringerte Klinkeranteil resultiert in einer geringeren Hydratationsaktivität, daher eignen sich Kompositzemente nicht für Anwendungen, die ein schnelles Aushärten erfordern [6,7].

Abbildung 1: Anteil der 3 Hauptzementarten am Inlandsversand von 2004 bis 2015. Der Anteil von CEM IV und V lag 2015 bei lediglich bei 0.02 bzw. 0.08% [2].

Herkömmliche Beschleuniger haben meist negative Nebenwirkungen wie verstärkte Korrosivität oder eine reduzierte Endfestigkeit des Betons [8]. Die Beschleunigung der Zementhydratation durch Nanopartikel geht normalerweise nicht mit einer höheren Korrosionsgefahr oder verringerten Endfestigkeit einher. Während inerte Nanopartikel, wie Titan- oder Zirkonoxid die Hydratation nur physikalisch beschleunigen, führt die Verwendung von puzzolanisch aktiven Partikeln zu einer zusätzlichen C-S-H Bildung im Zement, und damit einhergehend zu einer erhöhten Festigkeit [9].

Die Beschleunigung der Zementhydratation mit C-S-H Nanopartikeln stellt einen Sonderfall dar, da C-S-H gleichzeitig das Hauptreaktionsprodukt von Zement ist. Es wird

angenommen, dass die C-S-H Partikel im Porenraum als Zentren für weiteres Produktwachstum fungieren und dadurch den Ort der Nukleation von den Klinkerkörnern in den Porenraum verlagern. REM Bilder belegen, dass die Hydratationsproduktschicht um C_3S durch die Zugabe von C-S-H reduziert wird und dadurch eine dichtere Mikrostruktur im Porenraum ausgebildet wird [10–13].

Die vorliegende Arbeit fasst die Effekte des C-S-H-Seeding anhand von eigenen und aus der Literatur bekannten Untersuchungen zusammen und gibt einen Ausblick auf besonders vielversprechende Forschungsrichtungen.

2. Synthese von Calciumsilikathydraten

Als Maß für die Effizienz von C-S-H Keimen wird entweder die Lage des Maximums der Hydratationswärme in Kalorimetrieuntersuchungen, oder die Druckfestigkeit von beschleunigten Proben bestimmt. Die Verbesserung der Druckfestigkeiten variiert Literaturübergreifend zwischen 4 und 270% [6,13–20]. Dabei fällt auf, dass die Synthesemethode einen wesentlichen Einfluss auf die Beschleunigungsperformance ausübt.
Die einfachste Methode um Calziumsilikathydrate herzustellen ist die puzzolanische Reaktion von Calciumhydroxid mit Siliziumdioxid in Wasser. Dabei kann die Reaktion durch mechanischen Abrieb der Hydratationsprodukte beschleunigt werden (mechanochemische Synthese), wodurch auch Siliziumdioxidquellen mit einer gröberen Körnung zugänglich werden (Abbildung 2) [19,21].

Abbildung 2: Schematische Darstellung der mechanochemischen Calciumsilikathydrat-Synthese

Eine weitere Methode ist die Sol-Gel-Synthese. Dabei wird als Calciumprecursor Calciumethanolat aus elementarem Calcium und Ethanol hergestellt, und als Siliziumquelle Tetraethylorthosilanol (TEOS) eingesetzt. Die Hydrolyse wird durch die Zugabe von Wasser induziert und die Kondensation ist nach wenigen Stunden abgeschlossen (Formeln 1-4) [19,22].

Hydrolyse: $Si(OEt)_4 + nH_2O \rightarrow Si(OEt)_{4-n}(OH)_n + nEtOH$ (1)

Kondensation: $-Si - OH + \mathrm{EtO - Si -} \rightarrow -Si - O - Si - + EtOH$ (2)

Kondensation: $-Si - OH + OH - Si - \rightarrow -Si - O - Si + H_2O$ (3)

Calciumeinbau: $Ca^{2+} + 2(-Si - OH) \rightarrow Ca(OSi -)_2 + 2H^+$ (4)

Das Sol-Gel-C-S-H unterscheidet sich nach dem Waschen mit Ethanol und Wasser in seiner Morphologie und Kristallinität deutlich vom puzzolanischen C-S-H (siehe Kapitel 0).

Eine andere weitverbreitete Methode ist die Herstellung von C-S-H durch Fällung von löslichen Calciumsalzen ($CaCl_2$ oder häufiger $CaNO_3$) mit Natriumsilikat (Na_2SiO_3). Diese Methode erlaubt zusätzlich die effiziente Herstellung von C-S-H-Polymer Kompositmaterialien [23,24].

Die Verwendung von Polymeren zur Optimierung von Materialeigenschaften ist von der Natur inspiriert, in welcher durch die Stabilisation von Mesokristallen über nicht klassische Kristallisationspfade zahlreiche xenomorphe Mineralformen und Strukturen mit herausragenden Materialeigenschaften, wie beispielsweise Seeigelstachel oder Muschelschalen erzeugt werden können [25–27]. Die Stabilisation von Aggregaten ist für die Herstellung von Nanopartikeln mit definierten Formen und Größen von besonderer Bedeutung (siehe Kapitel 3).

Während sich alle zuvor beschriebenen Methoden zur Synthese von amorphen bis teilkristallinen C-S-H eignen, können kristalline C-S-H Phasen nur in energieaufwändigen Hydrothermalprozessen hergestellt werden. Kristalline C-S-H Phasen verfügen im Gegensatz zum C-S-H I und II über eine definierte Stöchiometrie und Morphologie (Abbildung 5). Bisher konnte allerdings nur der Nutzen von Afwillit bestätigt werden, welches die Produktbildung in C_3S maßgeblich beeinflusst [28,29].

3. Eigenschaften von C-S-H

Sowohl durch die puzzolanische Reaktion bei Raumtemperatur, als auch durch die mechanochemische Synthese wird ein weißes, stark agglomeriertes C-S-H-Gel produziert (Abbildung 4 rechts). Die Agglomeratgröße bei der puzzolanischen Synthese ohne externe Krafteinwikrkung (RT) hängt von der Reifungszeit ab (Abbildung 3), kann aber für die 1 und 7 Tage gereiften Proben durch Dispersion mit einem Ultraschallstab vereinheitlicht werden, wobei eine mittlere Partikelgröße entsprechend der jüngsten Probe (1d) erzielt wird.

Abbildung 3: Partikelgrößenverteilung von C-S-H hergestellt nach unterschiedlichen Verfahren: MC-Mechanochemisch, RT- puzzolanische Reaktion bei Raumtemperatur mit einer Reifungszeit von 1 oder 7 Tagen (1d, 7d) und einem halben Jahr (0.5a). Der Median der Größenverteilung (D50) ist in Klammern angegeben und schwankt zwischen 1.06 und 6.4 µm [30].

Das puzzolanische C-S-H weist in der Röntgenbeugung die typischen Reflexe von C-S-H I auf. Abhängig vom Calcium zu Silizium Verhältnis (Ca/Si) variiert die Position des basalen Reflexes und die Intensität des Reflexes bei 17°, welcher die Q^2 verknüpften Silikateinheiten wiederspiegelt. Die Reduktion des basalen Abstandes korreliert mit BET-Untersuchungen von C-S-H mit variierendem Ca/Si-Verhältnis. ^{29}Si-MAS-NMR-Untersuchungen zeigten, dass die mittlere Kettenlänge mit steigendem Siliziumanteil zunimmt, bei Ca/Si=1,2 liegt sie nur knapp über 2, was auf einen hohen Anteil dimerer Einheiten hinweist, bei Ca/Si=0,8 wurde eine mittlere Kettenlänge von ca. 9 bestimmt.

Das C-S-H, welches durch die Sol-Gel-Synthese hergestellt wurde, ist nahezu röntgenamorph und weißt nur einen sehr breiten Reflex bei 20-35° 2 Theta auf. Keine Reflexe von Calciumhydroxid oder Karbonat konnten detektiert werden. Im Unterschied zum puzzolanischen C-S-H bildete es eine plättchenförmige Morphologie aus (Abbildung 4 links).

Abbildung 4: REM Aufnahmen von C-S-H hergestellt über das Sol-Gel-Verfahren (links) und in einer mechanochemischen Synthese (rechts) [30].

Durch den Einsatz von organischen Molekülen konnten bisher zahlreiche xenomorphe Morphologien erzeugt werden: Moghaddam et al. erzeugten sowohl kubisches als auch

dendritisches C-S-H basierend auf Calciumkarbonat-Nukleationskeimen deren Morphologie durch Cetyltrimethylammoniumbromid beeinflusst wurde, Phattharachindanuwong et al. nutzen Latexpartikel als Templat für C-S-H-Hohlkugeln mit uniformen Durchmessern, und Kanchanason et al. konnten eine effiziente Kontrolle der Partikelgröße über die Seitenketten von Methacrylsäure–co–ω–methoxypoly(ethylenglycol)methacrylatester, erreichen [31–33]. Der Einfluss des Moleküls kann dabei prinzipiell in 2 Gruppen unterteilt werden: Die Stabilisierung von Agglomeraten durch elektrostatische Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen (PVP[1]-co-PAA[2], PAAm[3]-PAA, Peptide) [34,35] oder die Interkalation in die Struktur von C-S-H (PEG[4], HDTMA[5]) [37,38]. Anionische und kationische Tenside können als Templat für das Wachstum von xenomorphen Mineralstrukturen fungieren (CTAB[6], SDS[7], TDAB[8], CPB[9]) [31,36].

Kristallines C-S-H kennzeichnet sich durch seine definierte Stöchiometrie und Morphologie aus. Sowohl nadel-, faser- als auch plättchenförmige und kubische Phasen sind in der Literatur beschrieben [39] (Abbildung 5).

Abbildung 5: Rem Aufnahmen von kristallinen C-S-H Phasen: A-Killalait ($Ca_{6.4}$ $[H_{0.6}Si_2O_7]_2$ $(OH)_2$), B-Gyrolith ($Ca_{16}Si_{24}O_{60}$ $(OH)_8 \cdot (14+x)$ H_2O) in einer Tobermoritmatrix, C-Hillebrandit (Ca_2SiO_3 $(OH)_2$), D-Xonotlit (Ca_6 $[Si_6O_{17}]$ $(OH)_2$). Die Produktbildung hängt sowohl von der Stöchiometrie als auch von der Behandlungsdauer und Temperatur ab [30].

4. Der Einfluss von C-S-H auf die Hydratation von Zement

Das Hinzufügen von fein dispergierten C-S-H I führt zu einer Beschleunigung der Hydratationsrate, sowohl die Induktions- als auch die dormante Periode werden verkürzt. Das Maximum der Hydratationsaktivität verschiebt sich zu früheren Zeiten und erreicht höhere Wärmeflussraten. Die Zeit bis zum Wärmeflussmaximum kann bis auf 1/10 der ursprünglichen Zeit verkürzt werden und um 120% höhere Maxima sind in der Literatur beschrieben, wobei eine obere Dosiergrenze existiert, ab welcher die Erhöhung der C-S-H

[1] Polyvinylpyrrolidon
[2] Polyacrylsäure
[3] Polyallylamin
[4] Polyethylenglycol
[5] Hexadecyltrimethylammoniumbromid
[6] Cetyltrimethylammoniumbromid
[7] Natriumlaurylsulfat (Sodium dodecyl sulfate)
[8] 1,3,5-tris(diphenylamino)benzol
[9] Cetylpyridiumiumbromid

Konzentration nicht mehr zu einer weiteren Beschleunigung führte (Abbildung 6 - links) [40,41]. Das Ca/Si- Verhältnis ist für die Performance der C-S-H-Kristallkeime von entscheidender Bedeutung, da die Stöchiometrie maßgeblich die Eigenschaften des Materials beeinflusst (Vergleiche Kapitel 3). Widersprüchliche Ergebnisse wurden von Land et al. und Alizadeh et al. veröffentlicht, wobei letztere feststellten, dass ein niedriger Calciumanteil vorteilhaft für die Beschleunigung der C_3S Hydratation ist [42,43]. Land et al. kamen zum gegenteiligen Ergebnis, sie untersuchten allerdings C-S-H mit einem Ca/Si außerhalb der Löslichkeitsgrenzen des Systems unter den gegebenen Bedingungen, was zu einer Verfälschung der Ergebnisse durch Calciumhydroxid und Siliziumdioxid führte [43].

Eigene Untersuchungen belegten die Ergebnisse von Alizadeh et al.. Die Untersuchungen mit Zement, beschleunigt mit 2 M.-% C-S-H zeigen eine deutliche Reduktion der dormanten Periode, mit sinkendem Ca/Si-Verhältnis nahm der Effekt zu (Abbildung 6 rechts).

Abbildung 6: Links: Beschleunigung der Zementhydratation mit steigender Konzentration an C-S-H (Ca/Si = 1). Rechts: Beschleunigung abhängig vom Ca/Si- Verhältnis des C-S-H, angegeben in Klammern [30].

Die Effektivität der Beschleunigung scheint nicht nur auf den Eigenschaften des C-S-H zu beruhen, sondern wird deutlich von der Zementmineralogie beeinflusst. Das Sulfatpuffersystem des Zementes erwies sich als wichtigster Parameter; zu niedrige Sulfat- oder Alkaligehalte führten zu einer Hemmung der Beschleunigung durch geringe C-S-H-Konzentrationen, erst bei Überschreiten einer kritischen Konzentration an Sulfat wurde das System linear beschleunigt. Die obere Grenze der Beschleunigung wurde ebenfalls erst später erreicht, wenn ein niedriger Sulfatanteil vorlag, allerdings konnte diese Grenze wiederum eher überwunden werden [40]. Es wird angenommen, dass die Calciumionenkonzentration der ausschlaggebende Faktor für diesen Effekt ist, da das Sulfatpuffersystem dazu beiträgt die Calciumionenkonzentration konstant zu halten, eine Reduktion der Ca^{2+}-Konzentration aber die Hydratation beschleunigt [44].

Neben der Zementmineralogie wurde auch der Einfluss der Feinheit untersucht, wobei festgestellt wurde, dass feinere Zementsorten mehr C-S-H für die selbe Beschleunigung benötigen. Dies unterstreicht die Wichtigkeit des C_3S-Lösungsmechanismus [40].

Eine Korrelation zu den Ergebnissen der Kalorimetrie weisen die Daten der Druckfestigkeits- und Ultraschalluntersuchungen (Abbildung 7) auf. Die Ultraschalluntersuchungen zeigten, dass C-S-H den Erstarrungsbeginn von Zementleim deutlich zu früheren Zeiten verschiebt, und dass großes Optimierungspotential besteht. Der Effekt der erhöhten Frühfestigkeit ist in Abbildung 7 rechts dargestellt, es zeigt sich wiederum das Optimierungspotential, und dass die Langzeitfestigkeit durch das C-S-H wenig beeinflusst wurde [19,41].

Abbildung 7: Links: Ultraschallwellenausbreitungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Hydratationszeit mit 0.5wt% C-S-H vor und nach einer Optimierung der Synthese. Rechts: Druckfestigkeiten desselben Systems.

Kanchanason et al. konnten 2015 zeigen, dass die Effektivität des C-S-H durch den Einsatz von Polymeren gesteigert werden kann. Die Agglomeratgröße der C-S-H-PCE Nanokomposite erwies sich hierbei als entscheidender Faktor, die Druckfestigkeit konnte im Vergleich zu polymerfreien C-S-H um 54% gesteigert werden [17].

5. Der Wirkmechanismus von C-S-H

In Zementen mit C-S-H-Keimen wurde beobachtet, dass sich Hydratationsprodukte verstärkt im Porenraum anstatt auf den Klinkerkörnern bilden. Dies wird auf den Kristallkeimeffekt zurückgeführt: Synthetisches C-S-H kann als Templat für das Wachstum und die heterogene Nukleation von Hydratationsprodukten fungieren [6,20,40]. Ob die veränderte Produktbildung einen relevanten Einfluss auf die Porenlösung hat ist umstritten, da sehr geringe Mengen an C-S-H für eine signifikante Beschleunigung ausreichen. Das reduzierte Wachstum auf den Klinkerkörnern erhöht die Lösungsgeschwindigkeit des C_3S [40,42].

Abbildung 8: Schematische Darstellung der möglichen Einflüsse von C-S-H als Kristallkeim im Vergleich zur normalen Zementhydratation.

Basierend auf der unterschiedlichen Performance von C-S-H mit variierendem Ca/Si rückt ein weiterer Aspekt in den Vordergrund. Da die erhöhte BET-Oberfläche von C-S-H mit niedrigem Calciumanteil mit den vergrößerten Zwischenschichtabständen korreliert, wird angenommen, dass die äußere Oberfläche nur in geringem Maß verändert wird und daher keine größere Oberfläche für das Produktwachstum zur Verfügung stellt. Dass durch das Ca/Si nur die dormante Periode wesentlich beeinflusst wird, und nicht die Gesamtwärmemenge angehoben wird, wie es in Konzentrationsuntersuchungen gezeigt wurde, unterstützt diese Ansicht. Eine mögliche Erklärung ist, dass C-S-H mit niedrigem Calciumanteil ein geeigneteres Templat für die Produktnukleation oder das Produktwachstum darstellt. Die zweite Möglichkeit zieht lokale Konzentrationseffekte in Betracht: C-S-H mit geringem Calciumanteil ist in der Lage zusätzliche Calciumionen einzubauen, und der erweiterte Zwischenschichtabstand begünstigt die Migration von Ionen in die Struktur zusätzlich. Weitere Untersuchungen zum Einfluss von C-S-H auf die Porenlösung sind nötig um diese Effekte zu verifizieren.

6. Zusammenfassung

Die Beschleunigung der Zementhydratation durch synthetisches Calciumsilikathydrat zeigt großes Potential zur Steigerung der Frühfestigkeit von zementären Systemen. Durch ein geeignetes Ca/Si-Verhältnis und optimierte Synthesen kann ein enormer Festigkeitsgewinn zu frühen Hydratationszeiten von Zement erreicht werden. Polymere können dazu beitragen die C-S-H-Keime zu stabilisieren und dadurch lagerfähig zu machen. Im Gegensatz zu herkömmlichen, chemischen Beschleunigern auf Basis löslicher Calciumsalze wirkt C-S-H weder korrosiv, noch verringert es bei korrekter Dosierung die Endfestigkeit.

Durch den Einsatz des ungiftigen C-S-H als wässrige Suspension kann dem Beschleuniger zusätzlich ein äußerst positives Nutzen-Risiko-Verhältnis bescheinigt werden, da bei korrekter Anwendung keine Exposition zu inhalierbaren Nanopartikeln besteht.

Ein weiterer Vorteil von C-S-H ist, dass es aus den preisgünstigen Rohstoffen Calciumoxid und Siliziumdioxid hergestellt werden kann, die Untersuchungen von Land et al. bestätigten, dass auch durch eine puzzolanische Reaktion hergestelltes C-S-H einen effizienten Beschleuniger darstellt.

Literatur

[1] Europäische Union, *Klimapolitik - Europäische Union* - European Commission, 2018, https://europa.eu/european-union/topics/climate-action_de, accessed 16 May 2018.

[2] VDZ, *VDZ-Umweltdaten*_2015, Umweltdaten (2016) 1–39.

[3] Karen L. Scrivener, Vanderley M. John, Ellis M. Gartner, *Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO_2, cementbased materials industry*, UNEP Report (2016).

[4] E. Gartner, *Industrially interesting approaches to “low-CO_2” cements*, Cement and Concrete Research 34 (2004) 1489–1498.

[5] K. Garbev, G. Beuchle, U. Schweike, P. Stemmermann, *Hydration Behavior of Celitement®: Kinetics, Phase Composition, Microstructure and Mechanical Properties* (2011).

[6] R. Magarotto, N. Zeminian, *An innovative Accelerator for precast Concrete*, Concrete Technology (2010) 4–9.

[7] K. de Weerdt, M.B. Haha, G. Le Saout, K.O. Kjellsen, H. Justnes, B. Lothenbach, *Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash*, Cement and Concrete Research 41 (2011) 279–291.

[8] P. Bost, M. Regnier, M. Horgnies, *Comparison of the Accelerating Effect of various Additions on the early Hydration of Portland Cement*, Construction and Building Materials 113 (2016) 290–296.

[9] N. Hani, O. Nawawy, K.S. Ragab, M. Kohail, *The effect of different water/binder ratio and nano-silica dosage on the fresh and hardened properties of self-compacting concrete*, Construction and Building Materials 165 (2018) 504–513.

[10] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, *The role of calcium carbonate in cement hydration*, Cement and Concrete Research 37 (2007) 551–558.

[11] L. Nicoleau, *Accelerated growth of calcium silicate hydrates: Experiments and simulations*, Cement and Concrete Research 41 (2011) 1339–1348.

[12] M.H. Hubler, J.J. Thomas, H.M. Jennings, *Influence of Nucleation Seeding on the Hydration Kinetics and compressive Strength of Alkali Activated Slag Paste*, Cement and Concrete Research 41 (2011) 842–846.

[13] J. Sun, H. Shi, B. Qian, Z. Xu, W. Li, X. Shen, *Effects of synthetic C-S-H/PCE nanocomposites on early cement hydration*, Construction and Building Materials 140 (2017) 282–292.

[14] H.M. Ludwig, D. Dressel, *Synthetische Calcium-Silikat-Hydrate in Fertigteilbetonen*, Betontechnik (2011) 46-50.

[15] K.X.-m. Jiang Ling-fei, *Influences of nano-sized C-S-H Particles on Cement Hydration of OPC in the Presence of Fly Ash or Polycarboxylate Superplasticizer*, ICCC, 2015.

[16] T.E. Li Yuanzhong, *An Investigation of modified Microstructure of hardened Cement Paste with C–S–H and dehydrated C–S–H Phase*, Journal of the Chinese Ceramic Society (1991) 373–380.

[17] V. Kanchanason, J. Plank*, C-S-H - PCE Nanocomposites for Enhancement of Early Strength of Portland Cement*, ICCC, 2015.

[18] K. Owens, M. I. Russell, G. Donnelly A. Kirk and P.A. M. Basheer, *Use of Nanocrystal-Seeding chemical Admixture in improving Portland Cement strength Development: Application for precast Concrete Industry*, Advances in Applied Ceramics (2014).

[19] G. Land, D. Stephan, *The Synthesis of C-S-H Seeds Methods, Variables and their Impact on the Ability to accelerate* Cement Hydration, ICCC, 2015.

[20] G. Land, D. Stephan, *Nanoparticles as Accelerators for Cement Hydration*: Proceedings of Hipermat 2012 - 3rd International Symposium on UHPC and Nanotechnology for Construction Materials, kassel university press (2012).

[21] W. Kunther, S. Ferreiro, J. Skibsted, *Influence of the Ca/Si Ratio on the Compressive Strength of Cementitious Calcium-Silicate-Hydrate Binders*, J. Mater. Chem. A (2017).

[22] T. Hayashi, H. Saito, *Preparation of CaO-*SiO_2 *glasses by the gel method*, J Mater Sci 15 (1980) 1971–1977.

[23] V. Kanchanason, J. Plank, *Role of pH on the structure, composition and morphology of C-S-H–PCE nanocomposites and their effect on early strength development of Portland cement*, Cement and Concrete Research (2017).

[24] R. Reichenbach-Klinke, L. Nicoleau, *Use of C-S-H suspensions in well cementing*, Google Patents, 2011.

[25] E. Dujardin, S. Mann, *Bio-inspired Materials Chemistry*, Adv. Mater. 14 (2002) 775.

[26] M. Niederberger, H. Cölfen, *Oriented attachment and mesocrystals: non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly*, Physical chemistry chemical physics PCCP 8 (2006) 3271–3287.

[27] F.C. Meldrum, H. Cölfen, *Controlling mineral morphologies and structures in biological and synthetic systems,* Chemical reviews 108 (2008) 4332–4432.

[28] M. Horgnies, L. Fei, R. Arroyo, J.J. Chen, E.M. Gartner, *The effects of seeding* C_3S *pastes with afwillite*, Cement and Concrete Research 89 (2016) 145–157.

[29] Paul Seligmann, Nathan R. Greening, *Phase Equilibria of Cement-Water*, Proceedings of the international Symposium of the Chemistry of Cement (1969) 179–2002.

[30] E. John, D. Stephan, *Own Unpublished Work* (2018).

[31] S.E. Moghaddam, V. Hejazi, S.H. Hwang, S. Sreenivasan, J. Miller, B. Shi, S. Zhao, I. Rusakova, A.R. Alizadeh, K.H. Whitmire, R. Shahsavari, *Morphogenesis of cement hydrate*, J. Mater. Chem. A 5 (2017) 3798–3811.

[32] J. Plank, M. Schönlein, V. Kanchanason, *Study on the early crystallization of calcium silicate hydrate (C-S-H) in the presence of polycarboxylate superplasticizers*, Journal of Organometallic Chemistry (2018).

[33] C. Phattharachindanuwong, N. Hansupalak, J. Plank, Y. Chisti, *Template-assisted facile synthesis and characterization of hollow calcium silicate hydrate particles for use as reflective materials*, Materials Research Bulletin 97 (2018) 343–350.

[34] A. Picker, L. Nicoleau, Z. Burghard, J. Bill, I. Zlotnikov, C. Labbez, A. Nonat, H. Cölfen, *Mesocrystalline calcium silicate hydrate: A bioinspired route toward elastic concrete materials*, Science advances 3 (2017) e1701216.

[35] A. Picker, L. Nicoleau, A. Nonat, C. Labbez, H. Cölfen, *Identification of binding peptides on calcium silicate hydrate: A novel view on cement additives*, Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.) 26 (2014) 1135–1140.

[36] M. Zhang, J. Chang, *Surfactant-assisted sonochemical synthesis of hollow calcium silicate hydrate (CSH) microspheres for drug delivery*, Ultrasonics Sonochemistry 17 (2010) 789–792.

[37] J.J. Beaudoin, L. Raki, R. Alizadeh, *A ^{29}Si MAS NMR study of modified C–S–H nanostructures*, Cem Concr Comp 31 (2009) 585–590.

[38] J.J. Beaudoin, H. Dramé, L. Raki, R. Alizadeh, *Formation and properties of C-S-H–PEG nano-structure*s, Mater Struct 42 (2009) 1003–1014.

[39] K. Garbev, Struktur, *Eigenschaften und quantitative Rietfeldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydrate* (C-S-H Phasen) (2004).

[40] L. Nicoleau, *The Acceleration of Cement Hydration by Seeding: Influence of the Cement Mineralog*y, Ibausil (2012).

[41] G. Land, D. Stephan, *The effect of synthesis conditions on the efficiency of C-S-H seeds to accelerate cement hydration*, Cement and Concrete Composites 87 (2018) 73–78.

[42] R. Alizadeh, L. Raki, J.M. Makar, J.J. Beaudoin, I. Moudrakovski, *Hydration of Tricalcium Silicate in the Presence of synthetic Calcium–Silicate–Hydrate*, Journal of Materials Chemistry 19 (2009) 7937.

[43] G. Land, D. Stephan, *Controlling Cement Hydration with Nanoparticles*, Cement and Concrete Composites 57 (2015) 64–67.

[44] Nonat A., Begarin F., Plusquellec G., Gauffinet S., Nicoleau L., *Accelerating effect of salts on C_3S Hydration*, ICCC Bejing, 2015.

Ansprechpartner:

Prof. Dr. Dietmar Stephan

stephan@tu-berlin.de
TU Berlin
Institut für Baustoffe und Bauchemie
Gustav-Meyer-Allee 25
D-13355 Berlin

M. Sc. Elisabeth John

elisabeth.john@tu-berlin.de
TU Berlin
Institut für Baustoffe und Bauchemie
Gustav-Meyer-Allee 25
D-13355 Berlin

Osburg, A., Vogt, F., Hadlich, C.

Möglichkeiten und Herausforderungen der hochauflösenden Computertomografie in der Baustoffforschung

1. Einleitung

Die Computertomographie (CT) ist ein in diversen Bereichen seit vielen Jahren sowohl in der Forschung als auch in der Anwendung anerkanntes, auf Röntgenstrahlung basierendes Untersuchungsverfahren, bspw. in Medizin, Biologie und Maschinenbau. In der Baustoffforschung spielte sie lange Zeit kaum eine Rolle, ist aber mittlerweile auch hier angekommen. Die Computertomographie ist dabei, sich in eben diesem Bereich als zerstörungsfrei geltendes, bildgebendes Verfahren für unterschiedlichste Fragestellungen zu etablieren [u. a. 1 - 11]. CT-Geräte unterschiedlicher Konfiguration sind am Markt erhältlich. Von dieser Konfiguration hängt wesentlich ab, welche Fragestellungen gelöst und welche Materialien untersucht werden können. Die Kombination mit anderen Untersuchungsmethoden, wie bspw. Mikroskopie, ist für die Forschung von besonderer Relevanz.
In diesem Beitrag sollen insbesondere das am F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde vorhandene nanofocus-Computertomographiesystem nanotom m „research I edition" der Fa. GE vorgestellt sowie die Potentiale für die Baustoffforschung anhand ausgewählter Beispiele dargestellt werden.

2. Methode und Workflow

Bei der Computertomographie handelt es sich um ein bildgebendes Verfahren, das auf der Basis zweidimensionaler Röntgenbilder dreidimensionale Computertomographieaufnahmen mittels verschiedener Algorithmen erzeugt. Hierzu wird das zu untersuchende Objekt aus mehreren Richtungen (Winkeln) zweidimensional aufgenommen. Die dreidimensionalen Informationen werden mittels geeigneter Rekonstruktionssoftware berechnet. In der Medizin wird die Änderung des Aufnahmewinkels dadurch erreicht, dass das System Röhre-Detektor um den Patienten rotiert wird, während dieser möglichst ruhig liegt. Diese Bauweise ist in Bezug auf Kompaktheit und Stabilität des Aufnahmesystems nicht ideal, jedoch bei lebenden Objekten notwendig. Im Gegensatz zu den in der Medizin eingesetzten Computertomographen dreht sich in Geräten, die üblicherweise in der Baustoffforschung verwendet werden, das Untersuchungsobjekt während der Scans um 360°, wobei Röntgenquelle und Detektor fest bleiben. Mit welcher Detailtreue die innere Struktur dreidimensional sichtbar gemacht werden kann, hängt neben der Konfiguration des CT, von der Röntgendichte und Homogenität des Baustoffs sowie von der erforderlichen oder auch maximal oder minimal möglichen Probengröße ab.
Der Computertomograph nanotom m zeichnet sich durch folgende wesentliche Merkmale aus (Abb. 1):

- kompakte Strahlenschutzkabine
- höchstauflösende nanofocus-Röhre mit interner Kühlung optimiert für CT-Aufnahmen bei extremer Vergrößerung und Auflösung
- Flächendetektor mit aktiver Temperaturstabilisierung
- langzeitstabiler Granitmanipulator mit luftgelagertem Präzisionsdrehtisch
- Kenngrößen:
    - max. Hochspannung 180 kV
    - max. Voxelauflösung < 300 nm

- geometrische Vergrößerung (3D) 1,5-fach bis >300-fach
- max. Probendurchmesser 240 mm
- max. Probenhöhe 250 mm
- max. Probengewicht 3 kg

Durch die kompakte Bauweise, bei der Röntgenröhre und Detektor fest verankert sind, wird eine bessere mechanische Stabilität erreicht, die für höhere Auflösungen unverzichtbar ist [12].
Trotz der aufgeführten Begrenzungen hinsichtlich Geometrie und Gewicht ist die Flexibilität des CT sehr groß. Neben der Begrenzung „nach oben“, ergeben sich ebenso eine Begrenzung „nach unten“, wie das Detail-Detektionsvermögen von bis zu 200 nm bei einer minimalen Voxelgröße von kleiner 300 nm. Welche Vergrößerung erreicht werden kann, hängt von der notwendigen Objektgröße und der Materialdichte ab. Überschläglich beträgt die Vergrößerung ein Tausendstel der größten zu durchstrahlenden Strecke des Objekts. Die Abb. 2 zeigt den grundsätzlichen Zusammenhang zwischen Objektgröße und erreichbarer Auflösung.
Im Idealfall ist die Probe zylindrisch. Eine sehr kleine Probe ließe erwarten, dass sehr hohe Vergrößerungen erreicht werden können. Dem stehen die Brennfleck- bzw. die Voxelgröße entgegen. Letztere bestimmt, ob die Konturen der Grenzflächen, bspw. zwischen Luftpore und Matrix, bei einer Vergrößerung scharf voneinander abgegrenzt werden können. Bei sehr hohen Vergrößerungen treten Überlagerungen von Grauwerten auf, die letztendlich zu Artefakten bei der Auswertung und Fehlinterpretationen führen können. [13]

Abb. 1: Systemkomponenten “Phoenix nanotom m research I edition“

Nachfolgend wird der prinzipielle Workflow beschrieben: Nach der Präparation der Probe wird diese in das Gerät eingesetzt bzw. positioniert. Die Einstellung der Parameter FOD (Focus-Object-Distance) und FDD (Focus-Detector-Distance), welche den Vergrößerungsfaktor M (M ist der Quotient aus FOD und FDD) bestimmen, sind abhängig von der Probengröße und der sog. Region of Interest (ROI). Anschließend wird die Durchstrahlbarkeit geprüft und ggf. müssen die Röntgenparameter, Filter etc. angepasst werden. Daraus ergeben sich Korrekturwerte für den Detektor. Mit einem

Übersichtsscan werden sinnvollerweise die Einstellungen überprüft. Durch dessen Rekonstruktion und erste Auswertung wird die Qualität der Aufnahme mit den gewählten Einstellungen kontrolliert, ggf. muss auch die Probekörpergeometrie angepasst werden. Für den Hauptscan ist in Abhängigkeit von der Aufgabenstellung die Anzahl der Projektionen festzulegen. Die Rekonstruktion, d.h. die softwaregestützte Umwandlung der 2D-Röntgenbilder in einen 3D-Volumendatensatz, und die softwaregestützte Analyse der Datensätze schließen sich an. Der zeitliche Aufwand hängt auch davon ab, ob das Material bereits untersucht wurde, es sich also um Routineuntersuchungen handelt, und was die Zielstellung der Untersuchung ist, bspw. die Segmentierung von Strukturen, eine Poren- oder Einschlussanalyse. [15, 16] Die Erfahrung bei der Auswertung unterschiedlichster rekonstruierter Volumendatensätze haben gezeigt, dass diese i.d.R. aufwändig und der zeitbestimmende Faktor ist.

Abb. 2: Zusammenhang zwischen Objektgröße und Auflösung verschiedener CT-Systeme [14]

3. Ausgewählte Anwendungsbeispiele

Wie zerstörungsfrei eine Untersuchung mittels CT tatsächlich sein kann, hängt davon ab, welches Material untersucht wird und welche Fragestellung gelöst werden soll. Die Auflösung der Aufnahme wird wesentlich von der Probengröße bestimmt. Je kleiner die Probe ist, desto höher ist i.d.R. die Auflösung der Aufnahme, insbesondere die Detailerkennbarkeit. In diesem Zusammenhang stellt sich dann meist die Frage, ob die sehr kleine Probe noch repräsentativ für die zu lösende Fragestellung ist.

Porenanalyse, Vergleich zwischen Quecksilberhochdruckporosimetrie (QHP) und CT

Bei der QHP wird Quecksilber als nicht benetzende Flüssigkeit unter Druck in die Poren eingebracht. Der dazu erforderliche Druck nimmt mit abnehmendem Porendurchmesser zu. Unter der Annahme zylindrischer Kapillarporen unterschiedlicher Durchmesser wird die Beziehung zwischen Druck und Porenradius mit der WASHBURN-Gleichung beschrieben. Im Gegensatz zu diesem Messverfahren ist die Computertomographie eine reine Bildanalyse von Grauwerten, die im Wesentlichen von der Dichte des durchstrahlten Materials bestimmt werden. Die Definition der Poren erfolgt im Grundsatz über die Definition von Schwellwerten, d.h. alles was dunkler als ein bestimmter, dem Material zuzuordnender Grauwert ist, wird als Pore definiert. Der Algorithmus definiert auf Grundlage der gewählten Parameter eine Gruppe benachbarter Voxel als Pore. Der Radius der Pore entspricht dann der

angenommenen Kugel um eine „Voxelgruppe“, Abb. 3. [17] Bei der Auswertung werden Größe, Form und Position der Poren halbautomatisch bestimmt und können farbcodiert visualisiert werden.

Abb. 3: Als Pore definierte „Voxelgruppe“, vereinfacht zweidimensional dargestellt

Für die QHP werden etwa erbsengroße Proben präpariert, die i.d.R. vor der Messung gefriergetrocknet werden müssen. Es können Porenradien im Bereich von 4 nm bis 210 µm erfasst werden. Für die Computertomographie ist in diesem Fall die Konditionierung der Proben nicht entscheidend, allerdings die Probengröße. Von dieser hängt die mögliche Detailerkennbarkeit und damit die erfassbaren Poren ab. Porendurchmesser die kleiner als diese Detailerkennbarkeit sind, können nicht erfasst werden, d.h. Poren, die weniger als 8 (2^3) Voxel umfassen. Der Vergleich (Abb. 4 und 5) einer Probe hat bspw. eine mittels CT bestimmte Gesamtporosität von 8,6 % ergeben. Im Anschluss wurde die QHP angewandt und es wurde eine Gesamtporosität von 10 % ermittelt. Für andere als die hier vorgestellten Proben könnte relevant sein, dass Risse und Luftporen mittels CT analysiert werden können, die eine Verfälschung der mittels QHP ermittelten Porengrößenverteilung hervorrufen oder von dieser nicht erfasst werden.
Der Vorteil der Computertomographie ist die Dreidimensionalität der Datensätze und dass das Porengefüge insgesamt oder auch nur für bestimmte Porengrößen oder Probenbereiche 3-dimensional visualisiert oder quantifiziert werden können. Ein Ersatz ist die Computertomographie für die etablierten Methoden (bspw. QHP und Lichtmikroskopie) nicht, aber durchaus eine sehr sinnvolle Ergänzung.

Abb. 4: Porenanalyse mittel CT

Abb. 5: Porenanalyse mittels QHP

Mikrorisse in Gesteinskörnungen

Die Aufbereitung von Gesteinen/Gesteinskörnungen für Beton erfolgt üblicherweise mittels diverser Brecher. Durch deren differenzierte Arbeitsweise erfolgt ein unterschiedlicher Energieeintrag in das gebrochene Korn, welcher sich letztendlich in einer Beeinflussung der Dauerhaftigkeit niederschlagen kann. [18] Grandiorit wurde mittels eines Prall-, eines Backen- und eines Kegelbrechers aufbereitet und anschließend wurden Körner der Fraktion 2/8 im CT untersucht (Abb. 6). Grandiorite sind durch ein ungleichkörniges Gefüge charakterisiert, d. h. dieses Gestein ist inhomogen und weist in sich Areale unterschiedlicher Dichte auf. Die Grauwertanalyse der CT-Aufnahmen beruht letztendlich auf Dichteunterschieden. Insofern bestand die Herausforderung, auch die mutmaßlich zwischen den Korngrenzen verlaufenden Mikrorisse zu erfassen (Abb. 7). Auch hier besteht die Gefahr, Artefakte als Risse zu identifizieren oder umgekehrt.

Abb. 6: Rekonstruktion eines Granodioritkorns

Durch die Bildbearbeitung können Risse farblich markiert (Abb. 8) oder ihr 3-dimensionaler Verlauf im Korn dargestellt werden. Die Gerätekonfiguration und die Klimatisierung des CT-Labors erlauben metrologische Analysen, so dass Risse ausgemessen werden können (Abb. 9).

Abb. 7: 3D-CT-Volumenschnitte einzelner Körner (links: Prallbrecher, mittig: Backenbrecher, rechts: Kegelbrecher), Pfeile zeigen auf Risse

Abb. 8: Hervorhebung einer Rissstruktur

Abb. 9: Bestimmung der Rissbreite

Einlagerungen in Poren

Eine sehr interessante Herausforderung für die Analyse mittels CT ergab sich aus der Untersuchung eines AKR-geschädigten Betons. [19, 20] Dieser war bereits mittels Elektronen- und an Dünnschliffen mittels Lichtmikroskopie untersucht worden.

Trotzdem war von Interesse, ob die Computertomographie weiterführende Erkenntnisse liefern könnte. In der Analyse der Risse, welche durch die AKR hervorgerufen werden, bestand nicht die Herausforderung. Es sollte ermittelt werden, ob Ablagerungen, Phasenneubildungen in den Poren detektiert und charakterisiert werden können. Hierfür wurde die Betonprobe gescannt und schrittweise auf der Basis von 2D-Schnitten die ROI herausgearbeitet. Hierfür war es notwendig, die Probe schrittweise zu zerkleinern. Für die Analyse des Gels war die Probe letztendlich nur noch stecknadelkopfgroß. (Abb. 10 - 11) Unter Verwendung der Clipping-Funktion und Farbcodierung der Bereiche unterschiedlicher Grauwerte konnten die Ablagerungen charakterisiert werden. (Abb. 12)

Abb. 10: Originalprobe

Originalgröße Voxelgröße 38,46 µm	Verringerte Größe Voxelgröße 28,89 µm	Verringerte Größe Voxelgröße 6,22 µm	Zoom Voxelgröße 6,22 µm

Abb. 11: Schrittweise Reduzierung der Probengröße

2D-Schnitt einer Pore mit Einlagerungen

Schnitt durch 3D-Modell, Einlagerungen

Einfärbung des AKR-Gels

Abb. 12: Analyse der Einlagerungen

Insbesondere durch die Falschfarbenmarkierung der Ablagerungen in den Poren stellt sich eine Schichtung dar und es ist zu vermuten, dass das AKR-Gel schichtenweise ausfällt.

Einbettungen in einer Matrix

Es ist gängige Praxis, dass Einbettungen, bspw. Fasern, mittels Computertomographie detektiert werden. Die Herausforderung besteht nach wie vor in der detailgenauen Aufnahme, aber auch in Auswertung und Weiterverwertung der erhaltenen Datensätze, bspw. für Quantifizierungen oder Simulationen.
Im Rahmen eines Forschungsprojekts sollte die Qualität der Umhüllung von Verbindungsmitteln mit Polymerbeton (PC) beurteilt werden. In der Abb. 13 ist gut zu erkennen, dass die Gewindebuchse vom PC sehr gut umschlossen wird. Für diese Fragestellung konnte der Probekörper mit einer Kantenlänge von 100 mm x 100 mm, einem Außendurchmesser der Buchse von 18 mm und maximalen Durchstrahlungslänge von 141,4 mm direkt gescannt werden. Die für die Durchstrahlung der Stahlbuchse notwendige hohe Energie, im Vergleich zum Polymerbeton, hat die Analyse nicht beeinträchtigt.

Probekörper für Auszugsversuche

2D-Schnittbild, Gewindebuchse in Polymerbeton

Abb. 13: Polymerbeton mit Gewindebuchse

Im gleichen Projekt wird die Ersetzbarkeit von Bewehrungsstählen durch nachwachsende Materialien untersucht. Von Interesse war bspw., wie sich die Einbindung von Bambusstäben in die PC-Matrix bei Verbundprobekörpern nach der

Biegezugfestigkeitsprüfung darstellt. [21] Hier werden Materialien detektiert, deren Dichte nicht soweit auseinanderliegt, wie dies bei Stahl und PC der Fall ist. Sehr gut sind in den Graustufenbildern der Abb. 14 Bambus, Polymerbeton, Luftproben und Risse sowie Enthaftungen zu erkennen.

Schnittbild 3D-Bild

Abb. 14: CT-Graustufenbilder eines Polymerbetonelements mit Bambus-Bewehrung

In einem weiteren Projekt wurde ein Injektionsmörtel entwickelt [22]. Es sollte mittels CT nachgewiesen werden, dass der Mörtel für Ankerstrumpfsysteme die im Ankerstrumpf liegende Bewehrung vollständig umhüllt (Abb. 15). Trotz des Partialvolumeneffektes im Umfeld des Bewehrungsstahls gelingt die Bewertung.

Abb. 15: Abschnitt des Ankerstrumpfsystems

Neben der Analyse wie Fasern in einer größeren Matrix verteilt sind, ist einerseits die Charakterisierung ihrer Einbindung von besonderem Interesse, andererseits kann an der gleichen Probe auch die Matrix selbst bspw. hinsichtlich ihrer Porosität analysiert werden. Die Abb. 16 veranschaulicht dies anhand einer Probe eines Carbonfaserbetons.

Schnittbild x-y-Ebene

Schnittbild x-z-Ebene

3D-Darstellung von Fasern und Poren

Abb. 16: Carbonfaserbeton

Erste vielversprechende Ergebnisse von Untersuchungen zur Detektion von Polymeren in polymermodifizierten Mörteln zeigt die Abbildung 17. Durch Falschfarbenmarkierung wird die durch die Polymere veränderte Struktur (gelb) in der PCC-Matrix und an den Luftporen visualisiert. [19, 23] Ob es gelingt, noch weiter in die Strukturaufklärung vorzudringen, werden weitere Forschungen zeigen. Es stellt sich auch immer die Frage, ob die Interpretation der Analyse der CT-Rekonstruktion korrekt ist oder ob Artefakte zu falschen Schlussfolgerungen führen.

Graustufenbild

Falschfarbenbild

Abb. 17: Struktur eines PCC

4. Zusammenfassung

Die ausgewählten Beispiele haben gezeigt, dass die Computertomographie eine sinnvolle Ergänzung zu herkömmlichen Methoden der Strukturanalyse von Baustoffen darstellt. Mit der vorhandenen Gerätekonfiguration gelingt es, eine große Bandbreite von Forschungsfragestellungen abzudecken und zusätzliche Informationen auf unterschiedlichen Skalen zu generieren.

Literatur

[1] Jacobs, P.; Sevens, E.; Kunnen, M.: Principles of computerized X-ray Tomography and Applications to Building Materials. Science of The Total Environment 167, 1-3 (1995), pp. 161 – 170

[2] Ruiz de Argandona, V. G.; Rey, A. R.; Celorio, C.; Suarez del Rio, L. M.; Calleja, L.; Llavona, J.: Characterization by computed X-ray tomography of the evolution of the pore structure of a dolomite rock during freeze-thaw cyclic tests. Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy. 24, 7 (1999) pp. 633 - 637

[3] Bentz, D. P.; Quenard, D. A..; Kunzel, H. M.; Baruchel, J.; Peyrin, F.; Martys, N. S.; Garboczi, E. J.: Microstructure and transport properties of porous building materials. II: Three-dimensional X-ray tomographic studies. Materials and Structures 33, 3 (2000) pp. 147 – 153

[4] Helfen, L.; Dehn, F.; Mikulik, P.; Baumbach, T.: Three-dimensional imaging of cement microstructure evolution during hydration. Advances in Cement Research, 17, 3 (2005) pp. 103 - 111

[5] Koster, M.; Hannawald, J.; Brameshuber, W.: 3D Simulation of Moisture Transport in Porous Building Materials. In: Transport in Concrete: Nano- to Marcrostructure. Proceedings of 5th International Essen Workshop, TRANSCON 07, Duisburg-Essen, 2007, pp. 435-446.

[6] Elaqra, H.; Godin, N.; Peix, G.; Mili, M. R.; Fantozzi, G.: Damage evolution analysis in mortar, during compressive loading using acoustic emission and X-ray tomography: Effects of the sand/cement ratio. Cement and Concrete Research 37, 5 (2007) pp. 703 – 713

[7] Suzuki, T.; Ogata, H.; Takada, R.; Aoki, M.; Ohtsu, M.: Use of acoustic emission and X-ray computed tomography for damage evaluation of freeze-thawed concrete. Constrution and Building Materials. 24, 12 (2010) pp. 2347 – 2352

[8] Weise, F., Voland, K., Pirskawetz, S., Meinel, D.: Analyse AKR-Induzierter Schädigungsprozesse in Beton. Beton- und Stahlbetonbau 107 (2012), Heft 12, S. 793 – 864

[9] De Boever, W.; Derluyn, H.; Van Loo, D.; Van Hoorebeke L.; Cnudde, V.: Data-fusion of high resolution X-ray CT, SEM and EDS for 3D and pseudo-3D chemical and structural characterization of sandstone. Micron, Volume 74, 2015, pp. 15 - 21

[10] Chung, S.-Y., Elrahman, m. A., Stephan, D., Kamm, P. H.: Investigation of characteristics and responses of insulating cement paste specimens with Aer solids using X-ray micro-computed tomograph. Construction and Building Materials 118 (2016) pp. 204 - 215

[11] Bacaicoa, I., Lütje, M., Sälzer, P., Umbach, C., Brückner-Foit, A., Heim, H.-P., Middendorf, B.: Comparative investigation of two-dimensional imaging methods and X-ray tomography in the characterization of microstructure. Materials Testing 59 (2017), pp. 829 - 836.

[12] Cnudde, V.; Boone, M. N.: High-resolution X-ray computed tomography in geosciences: A review of the current technology and applications. Earth-Science Reviews, Volume 123, 2013, pp. 1 - 17, ISSN 0012-8252,

[13] Reinhart, C.: Industrial CT & Precision. Conference in "Application of CT Scanning in Industry" (Danish Technological Institute, 2011)

[14] Neuser, E., Sommerfeld, D.: Nanotom Computertomographie mit Submikrometerauflösung. DGZfP Jahrestagung 2007.

[15] Lifshin, E.: X-ray Characterization of Materials. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH 1999.

[16] Kalender, W. A.: Computertomographie. Grundlagen, Gerätetechnologie, Bildqualität, Anwendungen. Erlangen: Publicis Corporate Publ 2006.

[17] Vogt, F.; Osburg, A.: Anwendungsmöglichkeiten der Computertomographie in der Bauzustandsanalyse. Vortrag, 3. Tagung Nutzerorientierte Bausanierung, 30.11-01.12.2016, Weimar

[18] Giebson, C., Dietsch, S., Seyfarth, K., Ludwig, H.-M.: AKR unter kombinierten Einwirkungen – Vorgänge im Gesteinskorn. 19. Interantionale Baustofftagung, 16.- 18.09.2015, S. 1396 – 1403

[19] Hadlich, C.; Vogt, F., M.; Osburg, A.: Anwendungsmöglichkeiten der Computertomographie in der Baustoffanalyse. Tagung Bauchemie, 18.-20.10.2017, Weimar. In: GDCh-Monographie Vol. 52, ISBN 978-3-947197-02-6, S. 103-106

[20] C. Hadlich, F. Vogt, Osburg, A.: Methods for analyzing deposits in Pores using computertomography. 3rd International Conference on Tomography of Materials and Structures, 26th – 30th June 2017 Lund, Sweden

[21] Vogt, F.; Gypser, A.; Kleiner, F.; Osburg, A.: Polymer concrete for a modular construction system – investigation of mechanical properties and bond behaviour by means of X-ray CT. In: International Conference of Polymers in Concete (ICPIC 2018), Washington D.C., p.255-260, 2018, DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-78175-4_31

[22] Flohr, A.; Vogt, F.; Büchner, R.; Osburg, A.: Injection mortar for anchor stocking system. Accepted paper for 4th International Conference on Service Life Design for Infrastructures during 72sd RILEMWEEK 2018, 26.-29. August 2018, Delft

[23] F. Vogt, C. Hadlich, U. Schirmer: Visualisation and verification of polymers in cementitious materials using computertomography – a case study. 3rd International Conference on Tomography of Materials and Structures, 26th – 30th June 2017 Lund, Sweden

Danksagung

Unser Dank gilt der DFG und dem TMWWDG, welche die Beschaffung des Computertomographiesystems ermöglichten sowie dem BMBF und BMWi, die einige der hier vorgestellten Projekte fördern.

Ansprechpartner:
Prof. Dr.-Ing. Andrea Osburg andrea.osburg@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Professur Bauchemie und Polymere Werkstoffe
Coudraystraße 11
99421 Weimar

Fulvio Canonico

Special binders as an alternative to Portland cement

1. Introduction

The European cement industry is involved in the development of innovative solutions for the production of hydraulic binders characterized by high performance and high levels of sustainability. There is increased awareness at an industrial level that the issue relating to CO_2 emissions must not be ignored and that new strategies must be developed in order to be able to be competitive in the future. The use of alternative fuels and the increased use of composite cements constitute state of the art for the technology utilized in cement production and besides the limitations imposed by authorities and standardization bodies have developed rapidly over the last few years., Nevertheless, further efforts in innovation are strongly necessary both for what concerns the seek for alternative clinkering materials and for the implementation of productive processes.
Main strategic directions as regarding R&D and sustainability for Cement industry consist in:

- To give increasing attention to the aspects of sustainability in cement plants with an action plan orientated to achieving lower CO_2 emissions, less accidents within the plant, and higher social acceptance of the cement plant
- To work at a material level lowering the clinker factor in cement by using alternative raw materials and utilizing alternative fuels
- Collaborating with the standardization committee in order to open the way to the standardization of new cements
- To develop novel cementitious binders
- To improve the knowledge related to durability issues regarding concrete
- To develop strategies for Carbon Capture and Storage (CCS)

2. Binder Alternative to EN 197/1 – Cement

2.1 Composite cement

In spite of increasing constraints regarding environmental regulations (NOx reduction, heavy metals) and issues regarding CO_2 emissions and environmental protection in terms of natural material deployment Portland cement remain and will remain over the coming decades one of the most produced materials in the world. Several reason support this hypothesis.First of all the modern cement plants built according the BAT are based on a very efficient production process, able to minimize energy costs thanks to modern process technologies, automation and the use of alternative fuels without affecting the quality of the produced materials (clinker and cements). Secondly, Portland cement is a real "*globalized industrial material*" produced locally; in fact although it is produced using different "primary" raw materials (limestone, clay, silica, coal) Portland cement can be considered as being very similar around the World in terms of performance, properties and composition, giving an high level of confidence to the users, also resulting from more than hundred years of technical experience.
Cement with high limestone and low clinker content has already been extensively studied and verified in concrete. High limestone cement (examples CEM II B-LL, up to

35% weight of limestone) have been admitted by the EN 197-1 and authorized within Europe, moreover their use in structural concrete is limited in some countries due to concerns regarding higher carbonation depth and poor freeze thaw resistance when deicing salt is present. More recently cement with high limestone content, slag and clinker have been produced and verified from a point of view of durability [1] revealing that cement containing 50% clinker, 20% limestone and 30% slag (this composition can be assumed to be the border composition between the future EN-197 standardized cement CEM II/C-M (S-LL) and CEM VI) show similar mechanical properties to references CEM I 42.5 R and CEM III/A 42.5 N, however for lower clinker content (35% or 20% clinker) a lower w/c ratio should be used in order to also fulfill also the durability requirement of carbonation and freeze thaw resistance.
The investigations running within this new class of cement are extremely interesting: in this case the clinker factor has been reduced by the addition of limestone and slag but other supplementary cementitious materials could also be used such as pozzolan.
Pozzolanic cement (containing up to 35% pozzolan) is also extensively used in some countries; in Italy for example it accounts for 11.4% of the entire cement consumption - 2016) thanks to the local availability of very good quality raw materials and their relatively low price (4 eur/t) .They are often used for infrastructure work thanks to the excellent performance of the obtained concrete against chemical attack (sulfate attack).
Calcined clays are also often proposed as valid SCMs; the use of calcined clays is already authorized by EN 197-1 as a pozzolanic material up to 35%; the only requirement is that the content of reactive SiO_2 that must be higher than 25%. A lot of studies support their use [2], describing good performances in terms of strengths and durability, however the economic and environmental convenience of this kind of material is strongly related to the local availability and to the presence of calcination facilities. The calcination of clay is an industrial process needed to activate the hydraulicity of the clay and can be considered convenient only for countries lacking in more traditional additions or SCMs (limestone, slag, pozzolan) and if the calcination process is organized in a way so as to reduce the costs related to the transportation of the clay to the cement plant; moreover the rheological performance in addition to the final aspect (brown-red color) of the concrete must be also taken into account. Calcined clay cement can be as a possible innovative solution for countries such as Cuba or India where the abundance of clays is high against a low availability of slag or pozzulans [3].

2.2 Alkali activated binders

Other innovative binders are also proposed as an alternative to OPC, but without being linked to existing standards. Extensive research work can also be found on the so called "*alkali activated binder (AAB)*" [4]: the first applications of alkali activated binder mainly used blast furnace slag, fly ash, and metakaolin in combination with an alkali activator but due to the heterogeneity of the raw material used it is difficult to compare the performance and the environmental issues of the different products available on the market. The assessment of the environmental impact of AAB is still an open debate: in some cases AAB is proposed as a more environmentally friendly alternative to OPC [5], in other cases an higher environmental impact compared to OPC [6] was described for the production of AAB concrete. AAB could play a role in the building industry but cannot be considered as a ground breaking solution if its environmental performance is compared to low clinker composite cement. Moreover AAB is produced using raw materials that originate from other industrial processes (Slag, fly ash, etc…) therefore the business model is strongly linked to the future availability of these kinds of materials.

2.3 CSA cement

CSA cements have been known for a decade but only in the last year received large attention from cement industry in the last year. They are often proposed as an environmentally friendly alternative to OPC thanks to the lower CO_2 emissions associated with the production process and to the lower limestone required in the raw meal preparation [7]. LCA analysis performed during the production of CSA cement in on industrial scale shows that the CO_2 associated with the production process is much lower compared to OPC [8].This is due to the lower amount of limestone needed for the raw meal preparation and to the lower burning temperature of the clinker, however the production of CSA clinker requires a significant amount of Bauxite (30 – 40% of the raw meal) that has to be imported or carried over a long distance or of other types of raw material containing high amounts of Al_2O_3. The transport of raw materials may also have an heavy impact on the sustainability of the production process. Aluminum based recycled materials mainly resulting from the production of secondary aluminum are also used as a replacement of Bauxite but their use may have an impact on the final chemical composition of the CSA Clinker especially with regards to Cl^-, heavy metals and other chlorinated compounds. Another interesting aspect of CSA cements compared to OPC, is that they require a higher amount of sulfate carrier in order to promote the hydration of the cement; OPC requires approximately 5% of sulfate addition as a set regulator, CSA cement is produced with the addition of 15 – 25% of sulfate carrier resulting in a higher dilution factor of the clinker.

In the last years many investigations have been performed on CSA cement and CSA concrete. Not being a standardized binder CSA cement it is difficult to compare studies performed with CSA cement obtained from different proveniences and different mineralogical compositions but the CSA cements produced by Buzzi Unicem have been extensively studied since 2007 [9] and their composition and formulation can be considered unchanged for more than 10 years.

In order to also open the market of CSA cement up to concrete application Buzzi Unicem initiated a request of a European Technical Approval (ETA) for three CSA binders that was concluded in 2013 with the achievement of a CE label on one type of CSA cement (Next Base SR03, fulfilling the ETA requirement 13/0417), and two blended cements (Next binder SL05 NF fulfilling the ETA requirement 13/0418 and Next binder SL05 fulfilling the ETA requirement 13/0419) based on the combination of CSA cement and respectively Portland cement and Portland limestone cement. The ETA specified the chemical (chloride content, cement composition), physical (blaine value, density) mineralogical composition ($C_4A_3\$$ content), performance (mechanical strength at early and late age, setting time, soundness) and the evaluation and attestation of conformity (system 1+) approved by a certification body. The approved certification body is in charge of the initial type testing of the products, the inspection of the factory, the continuous surveillance of the management system (one audit every year) and also the testing of the CSA samples taken at the factory (six samples for each CSA cement every year) following a conformity verification which is well known for the EN-197 cements.

In July 2016 Buzzi Unicem also obtained an authorization for use in Germany (Zulassung Z-3.15-2130) of the CSA cement Next Base SR03, which was also authorized as sulfate resistance cement (SR) in Germany, but with some restrictions for application in structural concrete.

As can be seen from Table 1 the performance that can be achieved using CSA cements is influenced by the formulation adopted and by the blending with OPC.

Tab.1: Composition and properties of the CSA cement produced by Buzzi Unicem characterized by CE label

	CSA Next Base SR03	CSA Next Binder SL05	CSA Next Binder SL05 NF
Recipes			
CSA Clinker (%)	80	30	30
Anhydrite (%)	20	10	10
CEM II A LL 42.5 R (%)		60	
CEM I 52.5 R (%)			60
Mineralogical composition (XRD – Rietveld)			
$C_4A_3\$$ (%)	41	16	16
C_3S (%)		34	41
C_2S (%)	16	10	15
$C_3A + C_4AF$ (%)	5	8	10
Physical properties			
Blaine (cm^2/g)	5000	4000	4500
Density (g/cm^3)	2.87	3.0	3.0
Chemical composition (XRF)			
CaO (%)	44.8	54.6	56
Al_2O_3 (%)	21.6	10.6	11.5
SO_3 (%)	17.7	10.5	9.6
SiO_2 (%)	8.7	13.6	14.7
Fe_2O_3 (%)	1.9	2.7	1.9
Mechanical Strengths (EN 196-2)			
8 h (MPa)	25	15	20
7 days (MPa)			
28 days (MPa)	55	65	58
Shrinkage after 90 days (µm/m)	- 500	- 250	- 300
Sulfate resistance after 90 days (mm/m) (SVA flat Prism method)	5°C: < 0.5; 20°C: < 0.5	5°C: < 0.6; 20°C: < 1	5°C: < 0.6; 20°C: < 1

Carbonation depth of concrete (RILEM rec.CPC-18)	7d 28d 6.6 7.0	7d 28d 4.9 2.5	7d 28d 4.4 0.8
Chloride migration resistance (NT Build 292)	$30 \times 10^{-12} m^2/s$	$17 \times 10^{-12} m^2/s$	$13 \times 10^{-12} m^2/s$
Scaling during Freeze-Thaw test (CDF) kg/m^2	> 1.5	< 1.0	< 0.5
CO_2 emission (kg/ton) [5]	683	717	778

The results shown in table 1 were carried out on CSA cement at Buzzi Unicem's, Trino plant. They give an interesting overview and allow some points regarding the technical performance of an industrial CSA cement to be stated:

a) CSA clinker can be produced with lower CO_2 emissions compared to OPC clinker moreover 42.5 and 52.5 classes of strengths can be reached and maintained under surveillance conditions
b) CSA cement and a CSA Portland cement blend of show much lower shrinkage compared to Portland cement
c) CSA cement shows very high sulfate resistance, also in the blend with OPC it maintains these features
d) The carbonation resistance of the CSA cement is lower compared to a Portland cement and is similar to the carbonation resistance of a CEM II B/LL cement. The blending of CSA cement with a Portland cement helps to provide higher alkalinity and improves the carbonation resistance especially for 28 days curing; the higher carbonation rate is related to the lower buffering potential of CSA systems [10]
e) Chloride migration resistance is weaker in CSA cement than in Portland cement, however blend of CSA and Portland cement shows good chloride migration resistance; this effect is related to the mechanism of Friedel's salt formation in pure CSA cement: the Ettringite formed in the pure CSA system is very stable from a chemical point of view and doesn't react with chloride ions; in the blend of CSA and Portland cement Monosulfate (Afm) is formed beside Ettringite (Aft), and supplies an autogenous protection against chloride ions, storing them in its interlayers and converting into Friedel'salt [11]
a) Freeze thaw resistance of a blend of CSA and Portland cement is also better compared to pure CSA cement. This effect can also be ascribed to the binding ability of chloride ions, and to the partial dissolution of the not fully reacted sulfate, which makes the ionic solution used in the freeze thaw test much more aggressive

It has recently been shown that cementitious mixes containing, CSA cement OPC and other supplementary materials can be formulated obtaining high early and late strength and be an interesting alternative to CEM III cement [12].

2.4 High Belite cement

Cement based on high Belite clinker (C_2S) has been extensively studied in the past [13] and its production feasibility was also tested in an industrial clinker kiln [14]. High Belite clinker is produced using the same raw material available for Portland clinker production but with a lower lime saturation factor compared to the one used in OPC production. The burning temperature of the high Belite clinker is also lower (1250 -1350°C vs 1500°C for OPC) and the mineralogical composition highlights a low amount of C_3S (0 – 30%) and high amount of C_2S (40 – 70%). It is well known that the hydraulic form of C_2S can be obtained only by a very fast cooling or by chemical doping.
The interest in high Belite cement is not only related to the potential to save energy and CO_2 during the process of clinker production but also to other factors that could play a role in the economy of a cement plant. In fact the production of a high Belite clinker could be an interesting solution for cement plants lacking good quality limestone and consequently accepting a raw meal with lower LSF, moreover the upcoming stricter regulations related to NOx emission could also force some cement plants to lower the burning temperature of the clinker thus significantly reducing the NOx emissions and producing a clinker with higher C_2S content. Future trends may also lead to an increase in the costs of SCMs such as fly ash or slag, making the use of a own made low heat clinker interesting to be used alone or in blends with OPC for casting massive concrete.
As can be seen in Table 2, describing the characteristics and performance of a high Belite cement produced at Buzzi Unicem, this new class of cement could be used for production in an already existing plant, a 42.5 class of cement characterized by much lower heat development compared to a Portland clinker and by lower CO_2 emissions and less limestone consumption. The grinding energy needed for grinding high Belite cement is slightly higher compared to OPC clinker: industrial trials performed at Buzzi Unicem at Trino plant have shown a higher grinding energy was required for the process, of about 15% (35 KWh/t for OPC vs 30 KWh/t for high Belite cement).
The hydration mechanism of high Belite cement requires further investigation since it may significantly differ from the well-known behavior of the same phase in Portland clinker The mechanism of stabilization of a reactive Belite in the industrial clinker process is another the aspects requiring a better understanding and industrial verification on a long term run;; in addition it must be said that low temperature clinker (such as high Belite clinker) is generally characterized by a much smaller crystal size of the aluminate phase (compared to the typical aluminate phase found in OPC) requiring the adoption of admixture or a different strategy for the setting time regulation in mortar and concrete. High Belite cement are characterized by many attractive features:

- Their pH is high enough to activate pozzolanic materials and slag so they could also be used for producing composite cement

- Their early performances can be significantly accelerated by the addition of CSA cements;
- From a point of view of international standards they can compare with the existing standard EN 197/1 as long as the chemical and the mineralogical composition correspond to the minimum requirement (SO_3 < 3.5% or 4% and Cl^-<0.1%, C_3S + C_2S > 66%). Interestingly a standard describing a Boron modified active Belite cement was published on March 2008 in Turkey (TS 13353).

Tab.2: Composition and properties of the high Belite cement produced by Buzzi Unicem

	BEL	BEL-CSA	BEL-SLAG	BEL-CSA-SLAG
Recipes				
Belitic cement (%)	100	60	65	33
Slag (%)			35	35
CSA (%)		40		32
Mineralogical composition (XRD – Rietveld)				
C_2S content (%)	65	40	42	26
$C_4A_3\$$ content (%)		20		15
Physical properties				
Blaine (cm^2/g)	4.000	4100	3800	4200
Mechanical Strengths (EN 196-2)				
24h (MPa)		32	2	18
48h (MPa)	11			
7 days (MPa)	24	35		
28 days (MPa)	48	44	36	35
90 days (MPa)	65	53	47	55
Heat of hydration (KJ/kg)	137	206	135	215
CO_2 (kg/ton) (estimated)	750 – 800	700 - 750	500 - 600	450 – 550

The results shown in the Table 2 were carried out on high Belite clinker produced during an industrial trial and highlight that although there was slower strength development at an early age, all mixes reached satisfactory results after 28 and 90 days. Very low heat

of hydration was achieved in all mixes and a potential saving of CO_2 was also estimated in the range of 15% with respect to similar OPC blends.

3. Discussion

The results of the experimental work shown in the previous chapters highlight that a lot of work has been carried out with the aim of developing novel cementitious binders; besides the development of composite cements, alternative clinkers also based on intrinsically lower energy requirement and reduced CO_2 emissions are under investigation. Novel cements could be produced by blending high Belite clinker and CSA clinker with ordinary Portland cement or SCMs enabling good mechanical performance and additional properties such as low shrinkage and low heat development. These hypothetical innovative binder are also characterized by lower CO_2 emissions compared to OPC and the ternary blend containing high Belite clinker, slag and CSA cement appears to be the most interesting one in terms of CO_2 savings; since it combines high early and late strengths with low CO_2 emission by using a relatively low amount of CSA cement (thus limiting the costs due to the production of CSA.
The following table highlights the pros. and cons of the solution discussed.

Tab.3: Summary of the advantages and disadvantages of the different solutions investigated

	Composite cement	**CSA Cement**	**Belitic clinker**
Pros.	Easy market acceptance in Europe High TRL	Production of clinker possible with existing plants NO_x reduction Could be blended with EN-197 cements High early strengths High sulphate resistance ETA available on three CSA cement	Production of clinker possible with existing plants NO_x reduction Saving of raw materials (limestone) Low heat development in concrete Could be blended with EN-197 cements

		products and abZ[1] on one CSA cement	Could be blended with CSA cement
Cons.	Availability of SCMs Higher carbonation rate compared to OPC	Availability of raw materials (bauxite/gypsum) Higher carbonation rate compared to OPC Higher chloride migration	Slow strength development Durability performance to be investigated
Standardisation issues	EN-197/1	Lack of European Standards Higher costs vs.OPC	Depending on the formulation the EN-197 could be used as a reference standard
TRL[2]	7	6 - 7	5 - 6
Impact	Cost effective CO_2 reduction without additional technical effects	Solution for niche application	Solution for massive construction and for blends with OPC

4. Applications and further development of novel cements

CSA cement finds at the present time application in the mortar industry; this is due to the high mechanical performance that it can offer at an early age and to the low shrinkage that can be achieved combining CSA and OPC cement. Compared to the large quantity of Portland cement that is sold worldwide this remains a material for niche application and it will hardly became a mass market product in the future; The raw material used for the production of CSA cement is more expensive than those used for OPC, and even taking into account the potential benefit in terms of CO_2 emissions reduction, the economic aspect makes the CSA cement uncompetitive with respect to the OPC market. Nevertheless, concrete application of CSA cement also increasing thanks to the availability of CE authorized binders and the investigation that has been performed on reinforced concrete gives confidence to their use even in structural concrete. Concrete made with binders based on CSA cement is able to provide

[1] Allgemeine Bauaufsichtliche Zulassung

[2] Technology Readiness Level

corrosion protection to steel reinforcement in chloride-free environments (content of Chloride in CSA cement < 0.1%) [15]. The corrosion potential and corrosion rate measured in reinforced CSA concrete showed typical values of steel in passive conditions, even in wet concrete (exposed to an environment with 95% relative humidity and immersed in water) and high temperature (40°C).Corrosion tests also showed that the carbonated CSA concrete may guarantee a negligible corrosion rate of steel in environments with up to 95% relative humidity at 20°C.In the absence of direct contact with water, the carbonated CSA concrete was observed to be less aggressive towards the embedded steel than the carbonated Portland limestone concrete. Similar results for between Portland limestone cement and CSA concrete were observed in the immersion test. This result was probably due to the dense microstructure of CSA concrete which promotes high values of electrical resistivity. These results are encouraging however the higher carbonation rate of this type of cement results in a higher risk of an early achievement of non-passive conditions if the concrete is exposed to wet conditions and a chloride environment.

High Belite cement seems to be a promising alternative for massive concrete especially in comparison to concrete produced with slag or fly ash in the case of a future lack of this material. The saving of CO_2 is estimated to be in the range of 15%, and this is particularly appealing for plants that have problems with the supply of pure limestone material or for markets that are not ready to accept composite cement. The advantage of both these innovative clinkers is that they could be produced in an existing plant without significant investment.

Its seems evident that these novel cement developed on the basis of composite Portland cement with low clinker addition or on intrinsically lower CO_2, such as CSA or Belitic clinker, could have a negative impact on the stability of the steel reinforcement used in structural concrete if an higher carbonation rate would occur. It would make no sense to save CO_2 in the production of the binder and develop concrete less durable than ordinary OPC. The use of fiberglass re-bars (Glass Fiber Reinforced Polymer – GFRP), as reinforcement in concrete structures, is an innovative solution that can be used as an alternative to common steel reinforcing bars, especially in conditions where high resistance to environmental attack is required [16]. In fact, compared to traditional steel reinforcement bars, fiberglass reinforcements are not affected by corrosion problems, and have high tensile strength and lower weight.[17]. The material is also non-conductive and non-magnetic, and leads to different advantages such as an increase in durability, the absence of corrosion, the possibility to create dielectric joints and the reduction of concrete cover also removing all the issues related to the corrosion of steel and to the chloride migration.

As was shown in the Seacon project (http://seacon.um-sml.com/), a research project funded by Infravation and coordinated by Miami University, the GFRP could be a more sustainable and cost effective solution for concrete exposed to very aggressive conditions, and it looks as if by using this reinforcement even seawater could be used for casting the concrete without affecting the final performance

5. Conclusion

Novel cementitious binder based on composite cement with very low clinker content, CSA cement, and high Belite cement has been investigated in the last years as alternative to the well know Portland cement. High early strengths and low shrinkage are the main characteristics of mortar and concrete based on CSA cement, while high Belite cement show very the low heat development and high late strength. Making them a promising solution for massive construction in case of future lacking of SCMs. New product based on this type of binder appear on the market and received also an authorization of use in structural concrete.
Looking at the CO_2 issue it must be pointed out that a lot of research has also been carried out on technology for capturing the CO_2 from cement plants. CCS from cement plants will therefore provide a major contribution to climate change mitigation over the next decades. In this scenario, between 25% and 40% of the global production of steel, cement and chemicals must be equipped with CCS by 2050.Achieving this level of deployment in industrial applications will require capture technologies to be demonstrated by 2020, particularly for cement, as well as iron and steelmaking production.
CCS is at the present time a non-mature technology for the cement industry due to the lack of easy and cheap technology for CO_2 capture at cement plants. A lot of research activity is being carried out in this direction and recent modelling investigations have shown that CCS will have a significant impact on the cost of cement (80 – 120 €/t) [18]; this consideration combined with the increasing cost of the CO_2-rights (15 €/t as of June 2018) evidences the relevance for the cement industry of developing know-how in the direction of the production of innovative cements and of intrinsically low CO_2 emission clinkers; the higher costs of CSA cement and the lower performance at an early age of high Belite cement seems to be unacceptable to the concrete industry market at the present time (unless for niche applications) but the situation will significantly change only when CO_2 becomes a cost intensive issue.

References

[1] Müller C.: *Dauerhafte Betone mit kalksteinhaltigen Zementen,* 14.Symposium Baustoffe und Bauwerkserhaltung Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 21.März 2018

[2] Scrivener K, Martirena F. Bishnoi S. Maity S., Calcined clay limestone cements (LC3) Cement and Concrete Research, in press https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017

[3] Yudiesky Cancio Díaz: *Limestone calcined clay cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies,* Development Engineering 2 (2017) 82–91

[4] Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., Jalali, S.,. *Alkali-activated binders : A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanism and hydration products.* Construction and building materials, 2008, 22, 1305-1314
[5] Duxson P., Provis J., Lukey G., van Deventer J.:., *The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'*, Cement and Concrete Research 37 (2007) 1590–1597
[6] Turner L.Collins F.: *Carbon dioxide equivalent (CO2-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete*, Construction and Building Materials 43 (2013) 125–130
[7] M.A.G.Aranda and A.G.De la Torre, Eco-efficient concrete (2013) 488 – 522
[8] Paris M., Buzzi L., Bogliolo R., Canonico F.: *Comparison of technical and environmental performance of concretes made with sulphoaluminate and ordinary Portland cement,* Congresso CTE 2016 Roma, 27-28 October 2016
[9] Canonico F., Buzzi L., Telesca A., Valenti G.L.: *Microstructural Investigations on Hydrated High-Performance Cements Based on Calcium Sulfoaluminate,* ICCC Montreal (Canada), 2017
[10] Geo P., Boccaleri E., Bertola F., Mutke S., Marchese L., Buzzi L., Canonico F., Gastaldi D.: *A chemical/mineralogical investigation of the behavior of sulfoaluminate binders submitted to accelerated carbonation*, Cement and Concrete Research 109 (2018) 30–41
[11] Geo P., Boccaleri E., Buzzi L., Canonico F., Gastaldi D.: *Friedel's salt formation in sulfoaluminate cements: A combined XRD and 27Al MAS NMR study,* Cement and Concrete Research 67 (2015) 93–102
[12] Murten Geo P., Boccaleri E., Buzzi L., Canonico F., Gastaldi D.: *Friedel's salt formation in sulfoaluminate cements: A combined XRD and 27Al MAS NMR study,* Cement and Concrete Research 67 (2015) 93–102
[13] Stark J., Müller A.: *Zur Entwicklung des Hydraulisch activen Belit-Zementes,* Dissertation, 31.03.1987
[14] Popescu C.D., Muntean M., Sharp J.H.: *Industrial trial production of low energy belite cement,* Cement & Concrete Composites 25 (2003) 689–693
[15] Carsana M., Canonico F., Bertolini L.: *Corrosion resistance of steel embedded in sulfoaluminate-based binders*, Cement & Concrete Composites 88 (2018) 211–219
[16] Spagnuolo S., Meda A., Rinaldi Z., Nanni A.: *Curvilinear GFRP bars for tunnel segments applications*, Composites Part B 141 (2017), 137-147
[17] Nanni A.: *Fiber-Reinforced-Plastic (GFRP) Reinforcement for Concrete Structures*: *Properties and applications,* Elsevier Science.Developments in Civil Engineering 42, (1993), 450
[18] Jakobsen J., Roussanaly S., Anantharaman R.: *A techno-economic case study of CO_2 capture, transport and storage chain from a cement plant in Norway,* Journal of Cleaner Production 144 (2017) 523 - 539

Author:

Fulvio Canonico fcanonico@buzziunicem.it
Buzzi Unicem SpA
Via L.Buzzi 6
15033 Casale (AL)

Frank Bellmann, Horst-Michael Ludwig, Jochen Stark

Aktivierung von belitreichen Zementen

Einleitung

Der aktive Belitzement wurde von J. Stark und A. Müller im Zeitraum 1975-1990 entwickelt [1]. Für die Herstellung dieses Zementes werden Rohmehle mit einem Kalkstandard zwischen 75 und 85 verwendet. Dies liegt deutlich unter dem Kalkstandard üblicher Portlandzemente und dementsprechend enthalten aktive Belitzemente erheblich weniger Alit. Wichtige Vorteile dieser Zemente sind die geringere Brenntemperatur von etwa 1350°C und die Verminderung der erforderlichen Enthalpie für den Brennvorgang. Diese beiden Faktoren führen zu einer Einsparung von Brennstoff und Kohlendioxidemissionen. Die Herstellung von aktivem Belitzement erlaubt die Verwendung von Kalksteinlagerstätten mit geringerer Qualität. Voraussetzung für eine Anwendung derartiger Zemente ist die Beschleunigung der relativ langsamen Reaktion des Hauptklinkerminerals Belit. Die wichtigste Maßnahme für eine derartige Aktivierung des Belits besteht in einer schnellen Kühlung im Temperaturbereich zwischen 900 und 1300°C. Weiterhin kann die Festigkeitsentwicklung durch erhöhte Sulfat- und Alkaligehalte im Rohmehl verbessert werden. Derartige Zemente erreichen üblicherweise Mörteldruckfestigkeiten von etwa 15 MPa nach 3 Tagen und etwa 60 MPa nach 28 Tagen. Nachteilig ist die verminderte Mahlbarkeit dieser Zemente, da Belit schlechter mahlbar als Alit ist. Die Entwickler führten die Aktivierung des Belits durch schnelle Kühlung auf die Stabilisierung von Hochtemperaturpolymorphen wie z. B. α-C_2S zurück. Weiterhin wurde das Einfrieren von Punktdefekten diskutiert, die sich bei hohen Temperaturen in den Mineralphasen bilden.

Aus der Entwicklung der aktiven Belitzemente ergeben sich mehrere Fragestellungen für weiterführende Versuche. Dazu gehören folgende Punkte:

- Verringerung der erforderlichen Mahlenergie
- Stabilisierung von Hochtemperaturpolymorphen mit besserer Reaktivität
- Grundlagenuntersuchungen zur Kinetik des Belits

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen im Folgenden dargestellt werden.

1. Verringerung der erforderlichen Mahlenergie für Belitzemente

Aktive Belitzemente werden bei Temperaturen von etwa 1350°C erbrannt. Bei dieser Temperatur hat sich bereits eine Schmelze gebildet. Dies begünstigt die Bildung von Alit, der als Nebenklinkerphase im aktiven Belitzement enthalten und für die

Ausbildung der Frühfestigkeit maßgebend ist. Weiterhin führt die Anwesenheit der Schmelzphase zum Wachstum der Belitpartikel. Nach dem Abkühlen verbindet die erstarrte Schmelze die silikatischen Klinkerphasen und trägt somit zum hohen Bedarf an Mahlenergie bei. Eine erhebliche Verringerung des Mahlaufwandes kann erreicht werden, wenn die Rohmehle unterhalb der Schmelztemperatur gebrannt werden. Dafür ist ein Temperaturbereich unter 1350°C empfehlenswert. Im Gegensatz zu den dichten Klinkergranalien aus dem Hochtemperaturprozess sind die gebrannten Rohmehle weiterhin pulverförmig und somit viel leichter mahlbar. Weiterhin wird die Mahlung durch eine hohe Porosität des gebrannten Materials erleichtert. Während des Brennprozesses kommt es zur Entsäuerung des Kalksteins im Rohmehl und die Abgabe des CO_2 aus den Kalksteinpartikeln hinterlässt ein großes Porenvolumen. Dieses geht üblicherweise verloren, wenn eine Schmelze ausgebildet wird und kann bei Temperaturen unter 1350°C erhalten werden, wodurch die Mahlbarkeit verbessert wird. Allerdings ist die Kinetik der Klinkerphasenbildung bei den geringen Temperaturen relativ langsam und muss durch zusätzliche Maßnahmen beschleunigt werden. Insbesondere wichtig ist eine sehr gute Homogenität des Rohmehles, da eine Diffusion von Calcium und Silizium in Abwesenheit von Schmelze sehr langsam ist. Demzufolge müssen die Rohmehle sehr fein vermahlen werden oder es sind Lagerstätten zu verwenden, bei denen bereits eine hohe Homogenität von Kalk und Siliziumkomponente vorliegt. Weiterhin ist zu beachten, dass bei derart geringen Temperaturen noch keine Alitbildung eintritt. Es werden also reine Belitklinker erbrannt, die zusätzlich C_3A, C_4AF, Gehlenit und weitere Phasen enthalten, jedoch keinen Alit. Dies muss bei der Rohmehlzusammensetzung berücksichtigt werden und der Kalkstandard der Rohmehle liegt üblicherweise zwischen 60 und 75. Höhere Kalkstandards führen zu übermäßigen Freikalkgehalten und sind deshalb nicht zielführend. Auf diesem Weg gelingt die Herstellung von sinterfreien Belitzementen, welche etwa 80% Belit enthalten, sowie die oben genannten Nebenphasen. Der Vorteil dieser Zemente ist eine erhebliche Verringerung von Brennenergie und Mahlenergie, sowie an Kohlendioxidemissionen. Die Abwesenheit von Alit beeinträchtigt die Festigkeits-entwicklung und es sind zusätzliche Maßnahmen zur Reaktivitätssteigerung des Belits erforderlich. Basierend auf den Vorarbeiten von Stark & Müller [1] wurde versucht, Hochtemperaturmodifikationen des C_2S zu stabilisieren, da diese schneller mit Wasser reagieren als die üblicherweise vorhandene β-Modifikation.

2. Stabilisierung von Hochtemperaturpolymorphen mit verbesserter Reaktivität

Die fremdoxidfreie Form des Belits ist Dicalciumsilicat (Ca_2SiO_4), abgekürzt als C_2S. Aus thermodynamischer Sicht ist bei Raumtemperatur die sogenannte γ-Modifikation stabil. Diese wandelt sich bei etwa 500°C in den β-Polymorph um. Bei noch höheren Temperaturen treten weitere Symmetrieänderungen auf und es bilden sich verschiedene α-Modifikationen. Es wird davon ausgegangen, dass die Reaktivität der einzelnen Polymorphe unterschiedlich ist, wobei γ-C_2S weitgehend inert, β-C_2S sehr träge und α-C_2S reaktiv ist [2], wobei jedoch nicht die Reaktivtät von Alit erreicht wird.

Neben diesen seit langem bekannten Polymorphen wurden auch weitere Modifikationen untersucht, welche jedoch schwierig herzustellen und weniger bekannt sind. Dazu gehören x-C_2S, sowie amorphes C_2S. Die Synthese der beiden Modifikationen wurde im Labormaßstab detailliert untersucht [3] und wird derzeit im Technikumsmaßstab erprobt [4]. Der Vorteil der beiden genannten Modifikationen ist ihre hohe Reaktivität. Um Proben mit einem hohen Gehalt an x-C_2S und amorphen C_2S herzustellen, wird ein zweistufiges Verfahren verwendet. Im ersten Schritt erfolgt eine Autoklavsynthese des Zwischenproduktes α-C_2SH, einer kristallinen Hydratphase. Als Ausgangsstoffe werden C_2S oder eine Mischung aus CaO und SiO_2 verwendet. Im Autoklaven kommt es zu einer Reaktion der genannten Ausgangsstoffen mit Wasser bei Temperaturen von etwa 200°C. Dabei erfolgt eine vollständige Umsetzung in das Zwischenprodukt α-C_2SH unter hydrothermalen Bedingungen. Das Zwischenprodukt wird anschließend bei Temperaturen zwischen 420 und 490°C entwässert. Bei diesen Temperaturen ist die Mobilität der Ionen deutlich geringer als bei Hochtemperaturprozessen und es kommt kaum zu Umkristallisationsprozessen. Dadurch bleibt die Struktur des Zwischenproduktes α-C_2SH während der Entwässerung weitgehend erhalten und es bilden sich C_2S-Modifikationen, die eine ähnliche Kristallstruktur aufweisen (x-C_2S) oder vollkommen fehlgeordnet sind (amorphes C_2S). Demzufolge entstehen die hochreaktiven Belitpolymorphe im zweistufigen Verfahren aufgrund einer strukturellen Ähnlichkeit zum Zwischenprodukt. Maßgebend für die hohe Reaktivität der beiden genannten Modifikationen ist eine hohe Löslichkeit in der Porenlösung. Diese hohe Löslichkeit führt zu Übersättigungen hinsichtlich des Reaktionsproduktes C-S-H, die deutlich höher als die Übersättigungen bei der Reaktion der trägen Modifikationen sind und welche eine Keimbildung und Wachstum von C-S-H ermöglichen. Daraus kann abgeleitet werden, dass die schnelle Hydratation der hochreaktiven Polymorphe auf einer Erhöhung der Freien Reaktionsenthalpie von C_2S beruht und dies durch Defekte und metastabile Modifikationen erzeugt werden kann.

Die beschriebene hohe Reaktivität von x-C_2S und amorphen C_2S wurde in [3] vielfach gezeigt. Mittels Wärmeleitungskalorimetrie und Röntgenbeugung wurde die Hydratation derartiger Proben in den ersten Tagen untersucht. Dabei zeigt sich eine Haupthydratationsperiode, die mit der Reaktion von Alit vergleichbar ist und häufig werden sogar noch höhere Umsatzgrade erreicht. Dies wird exemplarisch in Abbildung 1 wiedergegeben. Es ist deutlich zu erkennen, dass zwischen 10 und 36 Stunden nach dem Kontakt mit Wasser ein nahezu vollständiger Abbau von x-C_2S erfolgt und es wird ein Umsatzgrad von etwa 90% in diesem Zeitraum erreicht. Dies liegt erheblich über den Hydratationsgraden von Alit in den ersten beiden Tagen, die je nach Mahlfeinheit zwischen 30 und 50% liegen. Der mit in-situ QXRD bestimmte Abbau von x-C_2S korrespondiert mit einem breiten Maximum in der Wärmeleitungskalorimetrie. Es ist zu erkennen, das vor diesem breiten Maximum noch ein scharfer Peak in der Wärmerate auftritt. Dies korrespondiert mit der Hydratation von amorphen C_2S, welches noch reaktiver als das beschriebene x-C_2S ist, aber nicht mittels XRD detektiert werden kann.

Abbildung 1: Abbau von x-C_2S, β-C_2S und γ-C_2S sowie Bildung von C-S-H und Portlandit bei der Hydratation eines Bindemittels aus hochreaktiven Belitpolymorphen bestimmt mittels in-situ QXRD (Messwerte FAU Erlangen). Die schwarze Linie ist das Ergebnis der Wärmeleitungskalorimetrie.

Die Ergebnisse in Abbildung 1 belegen eindrucksvoll, welche hohe Reaktivität Belit aufweisen kann. Die hohen Umsatzgrade schlagen sich auch in hohen Mörteldruckfestigkeiten nieder. Exemplarisch wurde in [3] gezeigt, dass bei verminderten Wasser/Zement-Werten eine Frühfestigkeit deutlich über 40 MPa nach 2 Tagen erreicht werden kann.

Die genannten Untersuchen zeigen, dass Belitproben mit einer sehr hohen Reaktivität hergestellt werden können. Allerdings ist das verwendete zweistufige Verfahren deutlich komplexer als die übliche Zementherstellung im Drehrohrofen und erfordert besondere Ausgangsstoffe und Technologien. Aus diesem Grund wurden alternative Wege zur Steigerung der Reaktivität untersucht. Dazu gehört die Verwendung schneller Kühlraten wie in den Untersuchungen von Stark & Müller [1]. Für die Untersuchungen wurde eine Probe aus nahezu reinem β-C_2S verwendet, welche einen geringen Anteil an γ-C_2S als Nebenbestandteil enthielt (9%). Diese Probe wurde bei der Herstellung relativ langsam gekühlt und verhält sich bei der Untersuchung mittels Wärmeleitungskalorimetrie nahezu inert. Zur Erzeugung von Punktdefekten und Hochtemperaturmodifikationen wurde die Probe auf 1500°C erhitzt und bei dieser Temperatur für 30 Minuten gehalten. In diesem Zeitraum kann eine Umkristallisation von β und γ in α-C_2S erfolgen. Weiterhin kann sich eine erhebliche Konzentration von Punktdefekten bei dieser Temperatur bilden. Im Gegensatz zu Versetzungen und anderen Defekten ist eine bestimmte Konzentration von Punktdefekten (z. B. Leerstellen) im thermodynamischen Gleichgewicht vorhanden. Die Konzentration von Punktdefekten nimmt exponentiell mit der Temperatur zu und erreicht bei 1500°C sehr hohe Werte. Wenn die Probe sehr schnell abgekühlt wird, können die bei Hochtemperatur stabil vorhandenen Punktdefekte eingefroren werden, bevor eine

Relaxation eintritt. Aus diesem Grund wurde die Probe nach der Haltezeit bei 1500°C schockartig in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Danach zeigt die Probe eine sehr hohe Reaktivität bei der Hydratation (Abbildung 2). Die Reaktivitätssteigerung geht nicht auf die Stabilisierung von Hochtemperaturmodifikationen zurück, da die Probe nach der thermischen Behandlung immer noch weitgehend aus β-C_2S besteht. Die Konzentration an γ-C_2S ist sogar auf 5% gesunken.

Abbildung 2: Untersuchung einer Probe aus β-C_2S mittels Wärmeleitungskalorimetrie nach langsamer Kühlung bzw. nach Aufheizung auf 1500°C gefolgt von Abschrecken in Flüssigstickstoff

Daraus kann abgeleitet werden, dass die erhöhte Reaktivität auf das Einfrieren von Punktdefekten zurückzuführen ist. Die thermische Behandlung und die Verwendung von schnellen Kühlraten stellt also einen alternativen Weg zum Eintragen von Defekten dar. Ebenso wie bei der Herstellung hochreaktiver Belitpolymorphe führt dies zu einer Erhöhung der Löslichkeit und somit einer Zunahme der Übersättigung hinsichtlich C-S-H in der Porenlösung bei der Hydratation.

Ein dritter Weg zur Steigerung der Reaktivität durch die Eintragung von Defekten und die Stabilisierung von reaktiven Polymorphe beruht auf einer Hochenergiemahlung. Bei der mechanischen Beanspruchung in der Mühle können Temperaturspitzen und Defekte erzeugt werden, die zu einer teilweisen Amorphisierung des Ausgangsstoffes führen. Für die entsprechenden Versuche wurde wieder ein träges C_2S verwendet, welches nahezu keinen Umsatz in den ersten beiden Tagen zeigt. Nach einer Aktivierung durch Hochenergiemahlung wird eine Änderung im Phasenbestand beobachtet. Die Probe bestand vor der Mahlung aus 27% γ-C_2S und 73% β-C_2S, wobei die Konzentration an γ-C_2S in diesem Fall weitgehend konstant blieb (26%) und nur die Konzentration von β-C_2S erheblich gesunken ist (39%), da sich bei der Mahlung amorphes C_2S gebildet hat (36%). Diese Amorphisierung führt zu einer Steigerung der Löslichkeit in der Porenlösung während der Hydratation und somit zu einer größeren

Übersättigung hinsichtlich C-S-H. Dies schlägt sich auch in einer Beschleunigung der Kinetik nieder, die mittels Wärmeleitungskalorimetrie untersucht wurde (Abbildung 3).

Aus den Untersuchungen kann abgeleitet werden, dass auf verschiedenen Wegen eine erhebliche Reaktivitätssteigerung des eigentlich reaktionsträgen Klinkerminerals Belit

Abbildung 3: Untersuchung einer Belitprobe von bzw. nach einer mechano-chemischen Aktivierung mittels Hochenergiemahlung

möglich ist. Dazu gehören die Umwandlung von β in x und amorphes C_2S im zweistufigen Verfahren, das Einfrieren von Punktdefekten durch schnelle Kühlung und die Teilamorphisierung durch Hochenergiemahlung. Bei allen drei Verfahren tritt eine Steigerung der Freien Reaktionsenthalpie gegenüber dem β-C_2S auf, die sich in einer erhöhten Löslichkeit während der Hydratation niederschlägt und Keimbildung und Wachstum von C-S-H ermöglicht. Diese Daten bilden eine wichtige Voraussetzung, um die Belithydratation simulieren und besser verstehen zu können.

3. Grundlagenuntersuchungen zur Kinetik des Belits

Die beschriebenen experimentellen Befunde zur Aktivierung von Belit lassen sich erweitern durch eine Simulation der Kinetik. Mit derartigen Berechnungen kann festgestellt werden, welche kinetischen Parameter den Ablauf der Hydratationsreaktion beeinflussen. Grundlage für die Berechnungen ist ein Modell, welches für die Kinetik

der Alitreaktion erstellt wurde [5]. Für die Berechnung der Kinetik bis zum Maximum der Haupthydratation ist lediglich die Kenntnis der spezifischen Oberfläche des Ausgangsstoffes erforderlich, während alle anderen Parameter durch chemisch-physikalische Zusammenhänge und Gleichungen hinterlegt sind. Die Berechnungen werden jeweils für einen Zeitschritt von 1 Minute durchgeführt. Dabei wird aus der Zusammensetzung der Porenlösung die Grenzflächenfällungsrate für C-S-H berechnet. Dies erfordert die Kenntnis der Calciumkonzentration der Porenlösung, welche aus dem vorhergehenden Zeitschritt übernommen wird. Die Siliziumkonzentration in der Lösung wird aus der Calciumkonzentration berechnet mit der Annahme, dass die Lösungszusammensetzung auf Kurve B des Phasendiagramms CaO-SiO_2-H_2O liegt [6, 7]. Aus den Ionenkonzentrationen für Ca und Si kann die Übersättigung für das Reaktionsprodukt C-S-H berechnet werden und die Übersättigung bestimmt die Grenzflächenwachstumsrate dieser Phase. Mit Hilfe von Fällungsexperimenten ist eine einfache Gleichung für die Berechnung der Grenzflächenwachstumsrate bestimmt worden, die dafür verwendet werden kann [8]. Die tatsächliche Wachstumsrate, also die absolute Menge an C-S-H, die in einem bestimmten Zeitschritt gefällt werden kann, ergibt sich durch Multiplikation der Grenzflächenwachstumsrate mit der Oberfläche von C-S-H, die am Ende des vorigen Zeitschritts vorhanden war. Diese Wachstumsrate kann in die DCA-Kurve umgerechnet werden. Im Verlauf der Hydratation kommt es zu einem kontinuierlichen Wachstum der Oberfläche und damit der Fällungsrate. Dies bewirkt die autokatalytische Beschleunigung der C_3S-Reaktion, die während der Acceleration der Hauptperiode beobachtet wird [5].

Das beschriebene Modell wurde auf die Hydratation von C_2S übertragen. Dabei ist festzustellen, dass die Gleichgewichtskonzentrationen nicht auf der gleichen Kurve des Phasendiagramms liegt wie bei C_3S (Kurve B nach Jennings [6]). Wie bereits oben dargestellt, ist die Löslichkeit des C_2S von der vorhandenen Modifikation und der Fehlordnung abhängig. Die experimentell beobachteten Übersättigungen sind sehr verschieden und liegen zwischen 10 und 25 [9]. Weiterhin ist zu beobachten, dass sich bei den einzelnen Proben unterschiedliche Übersättigungen im zeitlichen Verlauf ergeben. Aus diesem Grund wurden zwei unterschiedliche Varianten angenommen und mit der Kinetik von C_3S verglichen. Für sehr träge Proben (z. B. β-C_2S ohne zusätzliche Aktivierung) wurde eine Übersättigung zwischen 10 und 15 verwendet, für aktivierte C_2S-Proben eine Übersättigung zwischen 15 und 20 und für C_3S eine Übersättigung zwischen 20 und 25.

Die Ergebnisse der Simulationsberechnungen sind in Abbildung 4 dargestellt. Es zeigt sich deutlich, welche nachhaltige Wirkung die Übersättigung hinsichtlich C-S-H auf die Kinetik hat. Damit wird der Einfluss der Fehlordnung und der metastabilen Polymorphe auf die Reaktivität bestätigt. Abbildung 4 zeigt eine DCA-Kurve für C_3S und im Vergleich dazu das Ergebnis verschiedener Simulationsberechnungen. Die Simulation für die C_3S-Hydratation liegt in guter Näherung zu den experimentellen Daten und belegt die Anwendbarkeit des erstellten Modells. Eine ähnliche Reaktivität kann auch von C_2S-Proben erreicht werden, wenn die Übersättigung hinsichtlich C-S-H ebenfalls in dem Bereich zwischen 20 und 25 liegt. Dies wurde z. B. für die Probe festgestellt,

die nach einer Aufheizung auf 1500°C in Flüssigstickstoff abgeschreckt wurde (Abbildung 2). Im Gegensatz dazu zeigen Proben mit verminderter Löslichkeit und damit geringerer Übersättigung für C-S-H eine deutlich verlangsamte Reaktion (Abbildung 4), wobei jedoch immer noch eine Reaktion möglich ist. Deutlich schlechter ist das Verhalten der nahezu inerten Proben mit Übersättigungen für C-S-H zwischen 10 und 15. Hier kommt es nur zu einer sehr geringen Ausprägung einer chemischen Reaktion von C_2S mit Wasser. Mit den Simulationsberechnungen kann demnach deutlich gezeigt werden, dass Keimbildung und Wachstum von C-S-H nur möglich sind, wenn deutliche Übersättigungen in der Porenlösung vorhanden sind. Dies wiederum kann nur durch die Einführung von Defekten in das Kristallgitter und die Synthese metastabiler Modifikationen erreicht werden. Andere kinetische Parameter haben auf die Acceleration einen untergeordneten Einfluss. Mit der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche kann die Accelerationsneigung nur leicht verbessert werden und die Erhöhung der Mahlfeinheit wirkt sich insbesondere in der Deccelerationsperiode auf die Steigerung des erreichbaren Umsatzgrades aus.

Eine alternative Möglichkeit zur Verbesserung der Reaktivität nahezu inerter Proben besteht in der Zugabe von Keimbildnern. Dabei hat sich gezeigt, dass die Zugabe großer Mengen an Keimen mit einer hohen Oberfläche in der Lage ist, die kinetische Hemmung von nahezu inerten C_2S-Proben zu überwinden.

Abbildung 4: Simulationsberechnungen zur Kinetik von trägem C_2S, reaktivem C_2S, sowie für C_3S im Vergleich zu einer experimentellen DCA-Kurve für C_3S

Zusammenfassung

In diesem Beitrag wurden verschiedene Wege zur Aktivierung belitreicher Bindemittel, wie dem aktiven Belitzement und dem sinterfreien Belitzement aufgezeigt. Dabei handelt es sich um die Stabilisierung hochreaktiver Polymorphe wie x-C_2S, das Einfrieren von Punktdefekten durch schnelle Kühlung und die Teilamorphisierung durch mechano-chemische Aktivierung. Grundlage der genannten Reaktivitätssteigerungen ist die Erhöhung der Löslichkeit von C_2S und die damit verbundene höhere Übersättigung für das Reaktionsprodukt C-S-H. Dies ermöglicht Keimbildung und Wachstum von C-S-H und somit eine chemische Reaktion des ansonsten trägen C_2S.

Literatur

[1] J. Stark, A. Müller: Zur Entwicklung eines hydraulisch aktiven Belit-Zementes. Habilitationsschrift, HAB Weimar, 1987

[2] J. Stark, B. Wicht: Zement und Kalk: der Baustoff als Werkstoff. Basel: Birkhäuser, 2000

[3] T. Link: Entwicklung und Untersuchung von alternativen Dicalciumsilikat-Bindern auf der Basis von α-C_2SH. Dissertation, Bauhaus Universität Weimar, 2017

[4] B. Kraft, T. Link, F. Bellmann, M. Ben Haha, H.-M. Ludwig: Produktion und Charakterisierung von Niedrigtemperatur Belitbindern (LTBB). Tagungsband der 20. ibausil, Weimar, 2018

[5] F. Bellmann, H.-M. Ludwig: Testing kinetic models for tricalcium silicate hydration. Tagungsband der 2nd International Conference on the Chemistry of Construction Materials, München, 2016

[6] H. M. Jennings: Aqueous solubility relationships for two types of calcium silicate hydrate. Journal of the American Ceramic Society, Jahrgang 69 (1986), S. 614-618

[7] T. Sowoidnich, F. Bellmann, D. Damidot, H.-M. Ludwig: Analysis of ion concentrations in C_3S pastes. Tagungsband der 20. ibausil, Weimar, 2018

[8] F. Bellmann, G.W. Scherer: Analysis of C-S-H growth rates in supersaturated conditions. Cement and Concrete Research, Volume 103 (2018), S. 236-244

[9] A. Isserstedt-Trinke, F. Bellmann, T. Stanek, T. Link, H.-M. Ludwig: Untersuchung zur Kinetik der Belithydratation. Tagungsband der 20. ibausil, Weimar, 2018

Ansprechpartner:

PD Dr.-Ing. Frank Bellmann
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystraße 11

99421 Weimar

frank.bellmann@uni-weimar.de

Hünger, K.-J., Brigzinsky, M.

Zur Entwicklung eines alumosilicatischen Binders auf der Basis industrieller Reststoffe für den Bereich hochaggressiver Beanspruchungen

1. Einleitung

Bindemittel auf Zementbasis sind die Grundlage des Ingenieurbaus und werden es für die nächsten Jahrzehnte sicher auch bleiben. Unabhängig davon gibt es aus verschiedenen Gründen jedoch Einschränkungen in der Verwendbarkeit solcher Bindemittel. Z. B. aus chemischer Sicht zu nennen ist hierbei die relativ geringe Säureresistenz (thermodynamisch begründet aus der Anwesenheit von Portlandit) und bauphysikalisch die Wärmebeständigkeit (hydratwasserhaltige CSH-Phasen in der Bindersubstanz). Aus ökologischer Sicht muss der bei der Herstellung von Zement sehr hohe CO_2-Ausstoß durch die Calcinierung des Kalksteins berücksichtigt werden. Ca. 10% der weltweiten CO_2-Emissionen werden durch die Zementindustrie verursacht [1].

Eine mögliche Alternative für spezielle Anwendungen stellen aus den erwähnten Gründen z. B. Geopolymerbinder dar, bei denen ein anderer Abbindemechanismus im Vergleich zum Portlandzement stattfindet. Die sich ausbildenden Reaktionsprodukte sind chemisch und auch strukturell verändert und, da i. a. kein oder nur wenig Kalk im Spiel ist, muss auch der Ausgangsstoff nicht bei hohen Temperaturen calciniert werden [2]. Generell sind Geopolymerbinder Zweikomponentensysteme, bestehend aus einem reaktiven Feststoff und einem alkalischen Aktivator, letztere meist hochalkalische Lösungen. Der reaktive Feststoff enthält mehr oder weniger große Anteile an SiO_2 und Al_2O_3 in Form von alumo- bzw. aluminiumsilicatischen Verbindungen. Davidovits prägte zu diesen Stoffsystemen den Begriff „Geopolymer" in den 70er Jahren [3], die Grundidee geht jedoch noch etwas weiter zurück [4].

Für die Entwicklung von Geopolymeren auf Seiten des reaktiven Feststoffes wurden anfänglich Mine Tailings, also Floatationsrückstände der Erzaufbereitung, untersucht und verwendet [5]. Solche Stoffe fallen in großen Mengen an, sind letztendlich Gesteinsmaterialien, also Geomaterialien, die fein aufgemahlen und damit durchaus reaktiv in Verbindung mit hochalkalischen Lösungen sind. Der sehr hohe Wassergehalt der Tailings und die Schwankungen in den Zusammensetzungen machte jedoch eine großtechnische Verwertung schwierig. Bei den reaktiven Feststoffen durchgesetzt haben sich in den letzten Jahren drei Stoffgruppen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen:

Hüttensand – eine calciumhaltige, glasig erstarrte und fein aufgemahlene Hochofenschlacke,

Aschen – aluminiumsilicatische Feinststäube aus der Kohleverbrennung (mehr oder weniger calciumhaltig)

Metakaolin – ein bei ca. 700-800°C umgewandelter Ton kaolinitischer Zusammensetzung.

Abb. 1: Geopolymere, ein Zweikomponentensystem

Der Begriff der Geopolymere (nach Davidovits) trifft streng genommen nur auf die Verwendung von Metakaolin zu, die anderen Stoffgruppen Hüttensand und Flugasche enthalten mehr oder weniger

Calcium, so dass im Verlauf der Verfestigung neben einem alumosilicatischen Netzwerk auch CSH- bzw. CSAH-Phasen gebildet werden.

Die alkalischen Aktivatorlösungen sind meist Natronlauge oder auch Laugen in Kombination mit Wasserglaslösungen. Wasserglas enthält bereits einen Teil des SiO_2 für die Strukturbildung in gelöster Form. Voraussetzung für eine Strukturbildung ist die Fähigkeit des Aktivators, das Glasnetzwerk des reaktiven Feststoffes angreifen und auflösen zu können [6]. Der Mechanismus, der diesen Reaktionen zugrunde liegt, kann nach Glukhovsky [7] in den drei Schritten: 1. Zerstörung der Struktur der Ausgangsstoffe und Ausfällung, 2. Ausfällung und Kondensation und 3. Kondensation und Kristallisation beschrieben werden. In einem ersten Schritt wird das Glasnetzwerk der Ausgangsstoffe durch den alkalischen Anreger aufgespalten und monomere und oligomere Aluminium- und Silicium-Spezies in Lösung gebracht [8]. Diese kondensieren in einem zweiten und dritten Schritt, in Abhängigkeit vom CaO-Gehalt der Ausgangsstoffe, zu verschiedenen Reaktionsprodukten. Alle Schritte laufen mehr oder weniger gleichzeitig ab. Nimmt der CaO-Gehalt in den Ausgangsstoffen ab, wie beispielsweise von PZ-Klinker über Hüttensand und Flugasche hin zu Metakaolin, muss die Konzentration des alkalischen Anregers erhöht werden, um das Bindemittel zu lösen. Entsprechend ändern sich ebenfalls die Reaktionsprodukte. Bei hohen CaO-Gehalten werden durch die Hydratation überwiegend C-S-H- und C-A-H-Phasen gebildet. Mit sinkendem CaO-Gehalt nimmt dieser Anteil ab und der Anteil zeolithähnlicher Phasen zu [9]. Werden Binder aus Hüttensand und calciumfreien bzw. calciumarmen Feststoffen, wie Flugasche oder Metakaolin, hergestellt, entstehen als Reaktionsprodukte sowohl C-S-H- und C-A-H-Phasen als auch alumosilicatische Netzwerke [10, 11, 12, 13].

Die Konzentrationen der Aktivatorlösung liegen häufig im Bereich von 6-8 molaren Lösungen, was die Handhabung in der Praxis deutlich erschwert. Forschungsprojekte zur Thematik der Entwicklung von Geopolymerbindern werden deshalb fast immer durch arbeitssicherheitstechnische Fragestellungen ergänzt. Nichtdestotrotz sind in den letzten Jahren doch zahlreiche Erfolge insbesondere im Fertigteilbau zu verzeichnen, wo geopolymerbasierte Materialien Verwendung finden, es zumindest Lösungsansätze zur Herstellung von Spezialbaustoffen gibt.

Die Verwendung solcher Binder in Spezialbaustoffen erstreckt sich meist auf Gebiete, wo eine bessere Resistenz gegenüber Säureangriff gefordert wird, wo die Wärmestabilität ein Thema ist und auch auf Anwendungsbereiche im Fertigteilbau, bei denen es auf eine schnelle Festigkeitsentwicklung bis hin zu hochfesten Baustoffen ankommt. Die verbesserte Säurebeständigkeit resultiert logischerweise aus der Tatsache, dass bei geopolymerbasierten Stoffsystemen kein Portlandit und keine, zumindest in ähnlichen Größenordnungen wie beim Zement, CSH-Phasen auftreten. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass der Geopolymerbinder nicht ausschließlich aus einem silicatischen Netzwerk besteht, sondern Al in tetraedrischer Koordination mit eingebunden ist. Al ist ein amphoteres Element, welches sowohl im sauren als auch im basischen Milieu löslich ist. Hinzu kommt, dass für den Ladungsausgleich immer Kationen in der Struktur vorliegen, aus der Natronlauge bzw. dem Wasserglas eben das Natrium bzw. Kalium. Somit ist die Aussage der verbesserten Eigenschaften der Geopolymere im Vergleich zum Zement immer eine Frage des Si/Al-Verhältnisses.

Grundlagenuntersuchungen an synthetisch hergestellten Gelen belegen, dass die Beständigkeit z. B. im Alkalischen eine Funktion des Si/Al-Verhältnisses im Gel ist. Die gelösten Mengen an SiO_2 nehmen im Alkalischen mit steigendem Si/Al zu. Beim Lösen verändert sich das Verhältnis zwischen Si und Al, es ist in der Lösung immer höher als im Gel (inkongruentes Lösen). Als Schlussfolgerung gilt, dass somit alumosilicatische Gele (Geopolymere) im Alkalischen nicht vollständig inert sind. Und auch die Dehnungen solcher Gele hängen vom Verhältnis Si/Al ab (und von der Feuchte), liegen jedoch nahezu immer unter denen reiner Na-Silicatgelen. Mit einer Dehnmesszelle (Abb. 2) konnte das

Quellverhalten unterschiedlich zusammengesetzter Gele bei verschiedenen, relativen Feuchten ermittelt werden.

Tab. 1: Löslichkeit von Si-Al-Gelen im Alkalischen

Si/Al im Gel	SiO_2 mg/l	Al_2O_3 mg/l	Si/Al in Lösung
1,06	648	253	2,17
1,06	684	290	2,00
1,10	997	497	1,70
1,48	1730	703	2,07
1,42	1774	752	2,00
1,70	1918	522	3,12
1,63	1633	577	2,40
1,65	1709	691	2,10

Abb. 2: Dehnmesszelle zur Bestimmung des Quellverhaltens von synthetischen Gelen

Messbare Dehnungen werden bei 75% rel. F gemessen, die Dehnungen nehmen in einem Bereich zwischen 1 und 2 mit steigendem Si/Al ab und liegen dabei unter der Dehnung eines reinen Na-Silicatgels.

Abb. 3: Dehnungen von Si-Al-Gelen unter unterschiedlichen Bedingungen

2. Alumosilicatisches Bindersystem auf Basis industrieller Reststoffe

2.1 Ausgangsstoffe

Trotz oder gerade auch wegen noch zahlreicher ungelöster Teilfragen wurde im Rahmen eines AiF-geförderten Forschungsprojektes [14] versucht ein alumosilicatisches Bindersystem zu entwickeln, welches nur durch die Zugabe von Wasser zu einem Feststoff mit definierten Eigenschaften erhärten soll. Ein wesentlicher Grundgedanke bei der Auswahl der Ausgangsstoffe war, industrielle Reststoffe zu verwenden, die verfügbar sind und beispielsweise nicht über einen aufwändigen Calcinierprozess hergestellt werden müssen ([15, 16, 17]). Diese sollten andererseits aber eine sehr gute Löslichkeit besitzen, damit sich das hoch alkalische Milieu sofort nach Wasserzugabe einstellt und der alumosilicatische Strukturbildungsprozess unmittelbar in Gang gesetzt wird. Und es sollte das „just add water"-Prinzip realisiert werden, was bedeutet, dass nur Wasser zu einer reaktiven Feststoffmischung hinzugegeben wird. Damit wird den Problemen des Arbeitsschutzes Rechnung getragen und auf den Einsatz hochalkalischer Lösungen im Anmachlösungsbereich verzichtet.

Zu Beginn bestand die Idee (in Anlehnung an die Entwicklung von Celitement®) darin, das klassische Prinzip der Geopolymerisation in einem ersten Schritt anzuwenden (reaktiver Feststoff + hochalkalische Aktivatorlösung), die Reaktion nach einer bestimmten Reaktionszeit abzustoppen und diesen Precursor als Bindemittel einzusetzen, dem dann in einem zweiten, finalen Schritt nur noch Wasser zugegeben werden muss. Das Abstoppen bzw. Einfrieren des reaktiven Zwischenproduktes erwies sich jedoch als nicht steuerbar, unterschiedlich strukturierte Zwischenprodukte und geringe Feuchteanteile führten zu einer Fortsetzung der undefinierten Fortsetzung der Strukturbildung, was teilweise auch wieder mit Entfestigungen einherging. Die Vorversuche zeigten jedoch, dass der Löslichkeit beider Komponenten (SiO_2- und Al_2O_3- Träger) eine sehr große Bedeutung zukommt. Die Löslichkeiten müssen aufeinander abgestimmt sein und der Löseprozess muss weitgehend parallel erfolgen. Bei einer Vielzahl getesteter Materialien (z. B. auch bei verschiedenen Zusatzstoffen auf Basis Mikrosilica) war die Lösegeschwindigkeit im Vergleich zum einzusetzenden Al-haltigen Feststoff anfänglich zu hoch.

Tab. 2 gibt eine Übersicht zu den unterschiedlichen silicatischen und aluminatischen Ausgangsmaterialien, die hinsichtlich ihres Löseverhaltens im alkalischen Milieu getestet wurden.

Tab. 2: Auswahl industrieller Reststoffe

Material	**Anteil SiO_2** M.-%	**Dichte** g/cm³	**Spezifische OF (BET)** m²/g	**Wassergehalt** (M.-%)
Si-1	> 90	2,33	17,5	< 1
Si-2	> 90	2,27	19,5	< 1
Si-3	> 85	2,23	19,7	< 1
Si-4	> 90	2,20	36,0	< 1
Si-5	99,99	2,19	30,4	< 1
Si-6	99,99	2,17	49,8	< 1
Si-7	> 70	2,24	345,9	80,0
Al-1	59 – 66	2,70	-	15,0
Al-2	21	-	-	28,0

Abb. 4: Löslichkeiten in 1M KOH bei 40°C bis zu 14Tagen

Die Unterschiede im Löseverhalten der Si-Träger sind messbar, insbesondere gibt es innerhalb der ersten drei Tage doch markante Differenzen in den Löseraten. Da die Si-Löslichkeit jedoch immer im Zusammenspiel zur Al-Löslichkeit zu sehen ist, galt es „passende" aluminiumliefernde Stoffe zu finden. Die in der Tabelle 2 aufgeführten Materialien Serox und Rotschlamm erwiesen sich als ungeeignet aufgrund ihrer zu geringen Löslichkeit und einer zu

geringen Rate (siehe rechter Teil der Abb. 4). Das daraufhin ausgewählte Ausgangsmaterial Natriumaluminat ($NaAlO_2$) mit einer hohen Löserate setzte andererseits einer Vielzahl von silicatischen Stoffen Grenzen, darunter interessanterweise auch den Mikrosilica-Materialien.

Aus einer Vielzahl von Untersuchungen wurde ein Stoffsystem unter Verwendung von silicatischen Reststoffen aus der Glasproduktion in Kombination mit einer Natriumaluminatkomponente aus der Waschmittelproduktion gefunden, welches die gestellten Anforderungen hinsichtlich Löslichkeit und Rate gut erfüllt. Dieses Stoffsystem diente gleichzeitig als Modell, an dem der Strukturbildungs-prozess, der zur Bildung eines alumosilicatischen Netzwerkes (ASN) führt, z. B. mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden konnte. Im Unterschied zu den „klassischen“ Geopolymer-materialien Metakaolin, Hüttensand bzw. Flugaschen, ist das für den Strukturbildungsprozess entscheidende Verhältnis zwischen Si und Al in einem breiten Spektrum bereits im Ausgangsstoff frei einstellbar und damit auch die mit dem Binder erzielbaren Eigenschaften variierbar.

2.2 Rezepturen unter Variation des Si/Al-Verhältnisses

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Ermittlung charakteristischer Kennwerte an Mörtelprismen zusammengestellt. Das Verhältnis Binder zu feiner Gesteinskörnung (Sand 0/2) betrug 1/3.

Tab. 3: Kennwerte der alumosilicatischen Binderproben (Mörtelproben)

Si-Lieferant	Si/Al (mol/mol)	Entschalen nach (d)	H_2O/Na_2O (mol/mol)	w/b -	Biegezug-festigkeit (N/mm^2)	Druck-festigkeit (N/mm^2)	Dyn. E Modul (N/mm^2)
Si-1	1:1	11	8	0,59	2,17	4,52	7696
	2:1	4	8	0,42	5,87	23,09	24091
	3:1	4	8	0,33	1,34	14,53	5772
Si-3	1:1	7	8	0,57	1,35	3,49	7509
	2:1	5	8	0,40	0,67	6,91	2796
	3:1	4	8	0,31	0,38	6,13	1754
Si-5	1:1	2	8	0,61	1,82	9,19	20921
	2:1	1	8	0,44	5,87	61,97	9647
	3:1	1	8	0,34	0,64	7,55	6919
Si-6	1:1	2	12	0,91	1,53	7,29	17690
	2:1	1	12	0,66	7,72	45,20	8174
	3:1	1	12	0,52	4,48	11,66	13037

Si-5 und Si-6 sind zwei Reststoffe der Quarzglasproduktion, die offensichtlich mit dem verwendeten Natriumaluminat feste bis hochfeste Mörtel ergeben. Dabei stellte sich heraus, dass das Verhältnis Si/Al = 2/1 für beide Substanzen die besten Ergebnisse liefert.

Component	Si/Al ratio
Si source	Si-5
Si/Al ratio	2:1
H_2O/Na_2O ratio	11
Aggr./binder ratio	3:1
water/binder ratio	0.6

Tab. 4: Standardrezeptur für die Herstellung von Mörtel- und Betonprüfkörper (R2, R3)

Für weitere Versuche wurde der Si-Träger Si-5 gewählt. Um die Laborergebnisse in einen Technikumsmaßstab zu übertragen, mussten spezielle Mischer entwickelt werden. In Abb. 5 ist der Rhönradmischer zu sehen, mit dem größere Frischmörtelmengen zur Herstellung von Prismen und Betonbalken unter Verwendung der gefundenen Rezeptur (siehe Tab. 4) gemischt werden konnten.

Abb. 6 zeigt das Gefüge der unter Verwendung der Standardrezeptur R2 hergestellten Mörtelprismen. Und das Diagramm in Abb. 7 enthält die mit den Rezepturen R2 und R3 erzielbaren Festigkeiten. Mit ca. 30 N/mm^2 nach 28 d werden auch hierbei recht brauchbare Ergebnisse erzielt.

Abb. 5: Rhönradmischer zur Binderherstellung (trocken) in den Bildern oben, darunter Rührwerk zur Mörtel- und Betonherstellung

Abb. 6: Mörtelprismen **Abb. 7:** Druckfestigkeiten der hergestellten Prüfkörper

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Untersuchungen zur Strukturbildung beim Abbildeprozess

An der festgelegten Standardrezeptur (jedoch ohne Gesteinskörnungsanteil) wurden strukturanalytische Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt. Es wurde sowohl das silicatische Ausgangsmaterial Si-5, als auch die Reaktionsprodukte zu unterschiedlichen Zeiten bis zu einem Zeitraum von nunmehr über 100-Tagen analysiert und ausgewertet. Ohne auf die einzelnen Spektren einzugehen, soll die Darstellung eines normierten Ablaufschemas zu den Reaktionen genügen, um zu

belegen, dass innerhalb sehr kurzer Zeiträume tatsächlich ein alumosilicatischer Strukturbildungsprozess einsetzt, ein alumosilicatisches Netzwerk gebildet wird (aus den separaten silicatischen und aluminatischen Ausgangsstoffen) und dass der Strukturbildungsprozess auch nach 100 Tagen noch nicht ganz abgeschlossen ist. Berücksichtigt werden muss dabei, dass einerseits die Binderprobe für eine Festigkeitsentwicklung austrocknen, für Umkristallisationsprozesse jedoch Feuchte noch vorhanden sein muss. Offensichtlich reichen geringe Mengen an Restfeuchte (im Promillebereich) aus, um Umwandlungen hin zu Alumosilicaten auch nach dem Erhärten weiter zu initiieren.

Abb. 8: Auswertung der NMR-Spektren und Normierung auf Peakflächen (n. Brendler, TU BA Freiberg)

Die ersten Messungen waren nach 6 Tagen möglich (Abb. 8), innerhalb dieser Zeit nimmt das Ausgangsmaterial um fast 60% ab, die amorphen alumosilicatischen Q4(4Al)-Strukturen entsprechend von 0 auf über 50% zu. Es bilden sich zusätzlich auch gemischte alumosilicatische Umgebungen heraus, so dass nach 6 Tagen ein Reaktionsumsatz insgesamt von 60% Neubildungen zu verzeichnen ist. Bis zu 100 Tagen nimmt das Ausgangsmaterial weiter ab (bis auf ca. 20%), währenddessen die amorphen alumosilicatischen Strukturen mehr als 70% erreichen. Zwischen 60 und 100 Tagen bildet sich kristalliner Zeolith-A, so dass offensichtlich unter den gewählten Bedingungen ein Kristallisationsprozess einsetzt. Die bisher letzte Messung nach 150 Tagen bestätigt jedoch, dass es zu einer Stabilisierung der Struktur gekommen und das alumosilicatische Netzwerk weitgehend ausgebildet ist.

3.2 Beständigkeiten in aggressiven Medien

Der Hauptteil der Untersuchungen beschäftigte sich mit der Beständigkeit solcher Materialien gegen den Angriff aggressiver Medien. In einem pH-Wert-Bereich zwischen 0 und 14 wurden an den Mörtelprismen Stabilitätsuntersuchungen durchgeführt, Löslichkeiten ermittelt und E-Moduli bestimmt. Die experimentelle Anordnung ist dabei relativ einfach (siehe Abb. 9), das Procedere jedoch sehr komplex, da garantiert werden muss, dass über die Lagerungszeit der eingestellte pH-Wert weitgehend konstant bleibt. Es wurde auf Pufferlösungen verzichtet, stattdessen wurde die Lagerungslösung regelmäßig (anfänglich täglich) kontrolliert und durch eine frische Lösung ausgetauscht.

Die gemessenen Löslichkeiten zu den Spezies Si, Al und Na sind den Teilabbildungen der Abb. 10 zu entnehmen. Es ist zu erkennen, dass es unterschiedliche Stabilitätsbereiche für die jeweiligen Spezies gibt. Silicium (Si) zeigt erwartungsgemäß die höchste Löslichkeit im alkalischen Milieu bei pH-Wert 14 und ist im sauren Milieu geringer löslich, aber nicht unlöslich. Aluminium (Al) demgegenüber hat eine sehr hohe Löslichkeit bei pH=0 und 2, andere moderatere Lösungen greifen die alumosilicatischen Binder deutlich weniger an. Ein wichtiger Bestandteil ist das Natrium. Natrium (Na) sollte eigentlich

Abb. 9: Versuchsanordnung zur Bestimmung der Beständigkeit gegenüber aggressiven Medien

Abb. 10: gelöste Menge an Si (oben), Al (Mitte) und Na (unten) aus den Mörtelproben

zusammen mit dem Al stöchiometrisch in der Struktur eingebaut werden und dort für den Ladungsausgleich sorgen, Natrium ist jedoch unter fast allen pH-Bedingungen mobilisierbar. Überraschenderweise ist im sauren (pH=0) und im stark alkalischen Bereich (pH=14) die Löslichkeit am höchsten, aber auch unter moderaten Bedingungen ist Na nahezu gleich mobilisierbar. Das ist übrigens auch der Grund, weswegen Si im stark sauren Milieu nicht unlöslich ist, da offensichtlich Na zur Bildung von Natronlauge führt und den eingestellten pH-Wert hin zu höheren Werten anhebt. Dieser Prozess geht relativ schnell vonstatten, da nach Austausch der Lagerungslösung wieder ein Herauslösen von Natrium messtechnisch erfassbar ist. Erklärbar wird das Herauslösen des Na durch die alumosilicatische Struktur im Binder, es liegen ja nur zu ca. 70-80% Q4(4Al)-Strukturen vor, der Rest ist anders koordiniert und benötigt weniger Na für den Ladungsausgleich. Diese Effekt führt zum Herauslösen des Na und damit auch zum ästhetischen Problem der Ausblühungen.

Somit ist bei den alumosilicatischen Bindern der Schwachpunkt offensichtlich das Natrium (bzw. die Alkaliionen aus dem Aktivator), bei zementgebundenen Stoffsystemen wird Calcium herausgelöst (aus dem Portlandit). Unter ansonsten vergleichbaren Bedingungen wurden hierzu Mörtelprismen aus PZ gelagert und das Auslaugungsverhalten vergleichend dokumentiert (siehe Abb. 11).

Abb. 11: gelöste Mengen an Ionen aus zementgebundenen Mörtelproben

Unabhängig von der Tatsache des Herauslösens von Natriumionen aus den alumosilicatischen Bindern, sind die sichtbaren Unterschiede zwischen (ASB-) und PZ-Proben augenscheinlich, wie Abb. 12 bestätigt.

Abb. 12: Mörtelproben, gelagert in H_2SO_4, 2 Proben links 28d, 2 Proben rechts 72d, innerhalb der beiden Proben links PZ, rechts ASB

Aus Abb. 13 ist ersichtlich, dass die AS-Binder auf die Einwirkung von Säuren und Laugen sehr unterschiedlich reagieren. Während unter Säureeinwirkung ein „Kristallisationsprozess“, der zu einer Vergröberung der Binderstruktur und zu einer schuppigen Ausbildung führt, stattfindet, findet man im hochalkalischen Bereich eine verstärkte Gelbildung, die dazu beiträgt, dass die Gesteinskörner intensiv umhüllt werden.

Wasserlagerung pH=2 pH=14

Crystallization process ?

Gel formation process ?

Abb. 13: Gefüge von Mörtelprismen unter dem Stereo-Lichtmikroskop, gelagert unter definierten Bedingungen bis 500 d
(obere Bildreihe: Mag=10x; untere Reihe: Mag=32x)

So wie das Calciumhydroxid durch die Zugabe von puzzolanischen Stoffen, insbesondere Mikrosilica gebunden und damit immobilisiert werden kann, gibt es durchaus auch bei den alumosilicatischen Bindern die Möglichkeit, das Natrium zu fixieren, z. B. durch einen schnelleren Strukturbildungsprozess oder auch durch die Entkopplung des Na/Al-Verhältnisses bei der Auswahl der Ausgangsstoffe.

4. Schlussfolgerungen/Zusammenfassung

Neben den klassischen alkaliaktivierten Bindern (mit Hüttensand, Flugaschen) und den Geopolymerbindern (mit Metakaolin…) gibt es weitere Möglichkeiten der Herstellung von Bindemittel für Spezialbaustoffe und letztendlich Mörtel und Betone unter Verwendung industrieller Reststoffe. Untersucht wurde im Rahmen eines Forschungsprojektes dabei insbesondere die Möglichkeit, nur durch die Zugabe von Wasser zu einem Feststoffcompound ein Geopolymer herzustellen. Als Bezeichnung wurde nunmehr - Alumosilicatischer Binder (ASB) - gewählt, da einerseits die Ausgangsstoffe nicht wie bei den Geopolymeren bereits aluminium- bzw. alumosilicatische Bestandteile enthalten und andererseits bei der Reaktion tatsächlich ausschließlich alumosilicatische Strukturen im Bindemittel vorliegen. Das System hat Vor- und auch noch Nachteile, die an dieser Stelle als Schlussfolgerung aus den durchgeführten Untersuchungen kurz skizziert werden sollen:

1. Es werden sehr reine silicatische Reststoffe verwendet, für die es derzeit keine hochwertige Verwendung gibt. Aufgrund der Zusammensetzung und der Feinheit besitzen sie ein sehr hohes Reaktionsvermögen, welches in Reaktion mit einem Al-Träger zur Bildung von alumosilicatischen Strukturen sehr gut ausgenutzt werden kann.
2. Die Ausbildung von mehr als 70% amorphen Alumosilicaten, den Bestandteilen, die in Geopolymeren die Binderwirkung ausmachen, bestätigt die Richtigkeit des gewählten Ansatzes und der Auswahl der Ausgangsstoffkombination.
3. Für die Struktur- und damit Festigkeitsbildung muss der Trockenmischung (Trockenmörtel) nur Wasser zugegeben werden (just add water method).
4. In diesem System ist das Si/Al-Verhältnis im Binder frei einstellbar, ein Verhältnis, welches entscheidend die Eigenschaften solcher Binder bestimmt. In ersten Versuchen stellte sich das

Verhältnis Si/Al=2/1 als sehr günstig heraus. Es sind jedoch auch andere Verhältnisse zielgerichtet wählbar.

5. Mit solchen Bindern ist es möglich, Festigkeiten von Mörteln und Betonen in einem großen Bereich zu prognostizieren. Je nach Verwendung sind Druckfestigkeiten von 5 bis 50 N/mm^2 erreichbar.
6. Im Vergleich zu PZ ist die Beständigkeit gegen saure wässrige Lösungen besser, wenn auch noch nicht zufriedenstellend. Diese Eigenschaft hängt auch hier vom Si/Al-Verhältnis ab und gleichzeitig von den Alkaliionen, die im Binder trotz Strukturbildung frei mobilisierbar sind.

Nachteile aus derzeitiger Sicht sind:

1. Aufgrund der Feinheit des Si-Trägers musste dieser in einem geschlossenen Mischsystem verarbeitet werden. Abhilfe hierbei kann der Einsatz eines Slurries mit einer definierten Wassermenge schaffen. Versuche hierzu bestätigen, dass dann auf die bewährte Mörtel- bzw. Betonmischtechnologie zurückgegriffen werden kann.
2. Die Ausblühneigung aufgrund der Carbonatisierung des freien NaOH auf der Oberfläche zu Natriumcarbonat ist ein ästhetisches Problem, ist aber ein Zeichen, dass zu viel Natrium, welches nicht eingebaut werden kann im bzw. um das alumosilicatische Netzwerk, vorhanden ist. Lösungsansätze gibt es mehrere: Zum einen natürlich die Wahl eines höheren Si/Al-Verhältnisses, was unter Verwendung des Slurry nunmehr tatsächlich realisierbar ist (auch hier zeigen erste Versuche, dass es entsprechende positive Effekte gibt). Zum anderen bietet sich hierzu auch eine Wärmebehandlung an, um die Reaktion noch weiter zu beschleunigen. 24h wärmebehandelte Probekörper zeigen bei gleicher Rezeptur keinerlei Ausblühungen und könnten damit als Fertigteile Verwendung finden.
3. Natürlich ist die Verfügbarkeit des Al-Trägers ein Problem. Alle bisher getesteten Al-haltigen Ausgangsstoffe besitzen eine zu geringe Löslichkeit und dann auch eine zu niedrige Löserate. Natriumaluminat ist geeignet, aber als Pulver sehr aggressiv und kann bei unsachgemäßer Verwendung die Haut und die Atmungsorgane reizen. In Mischungen mit der Gesteinskörnung für die Herstellung von Mörtel und Betonen wird die Aggressivität jedoch deutlich reduziert, so dass der Feststoffanteil des Binders einem Portlandzement vergleichbar ist. Wasser wird über das Si-Slurry hinzugegeben und die Reaktion setzt unmittelbar ein.

Der AiF (Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigung) sei für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten gedankt. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden im Zeitraum von 2014 bis 2017 erarbeitet.

Literatur

[1] Turner, L. K.; Collins, F. G.: Carbon dioxide equivalent (CO_2-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete, *Construction and Building Materials*, 2013, pp. 125–130.

[2] Vogt, O.; Ukrainczyk, N.; Koenders, E.: Geopolymere als Spezialbaustoff, *Nachrichten aus der Chemies*, 2017, pp. 1198–1202.

[3] Davidovits, J.: Geopolymer Chemictry & Applications, Institute Geopolymere, Saint Quentin, 2008

[4] 13. International Congress on the Chemistry of Cement, Workshop Alkali Activated Binders, Madrid, 2011

[5] Provis, J.L.: Activating solution chemistry for geopolymers, *Geopolymers Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*, 2009, pp. 50–71.

[6] SHI, C., KRIVENKO, P. V. and ROY, D.: Alkali-Activated Cements and Concrete. Taylor and Francis, New York, (2006).

[7] GLUKHOVSKY, V. D.: Soil silicates. Their properties, technology and manufacturing and fields of aplication, Doct Tech Sc. Degree thesis, Civil Engineering Institute. Kiev, (1965).

[8] DUXSON, P., FERNANDEZ-JIMENEZ, A., PROVIS, J. L. et al.: Geopolymer technology: the current state of the art, Journal of Materials Science, vol. 42, no. 9, pp. 2917-2933 (2007)

[9] ŠKVÁRA, F.: Alkali activated material - Geopolymer, International Conference Alkali Activated Materials, Z. Ertl (ed.), Prague, 2007, pp. 661-676.

[10] BUCHWALD, A., HILBIG, H. and KAPS, C.: Alkali-activated metakaolin-slag blends - performance and structure in dependence of their composition, Journal of Materials Science, vol. 42, no. 9, pp. 3024-3032 (2007)

[11] BUCHWALD, A.: Was sind Geopolymere? Stand von Forschung und Technik sowie Chancen und Bedeutung für die Fertigteilindustrie, Betonwerk + Fertigteil-Technik, vol. 07, pp. 42-49 (2006)

[12] YIP, C. K., LUKEY, G. C. and VAN DEVENTER, J. S. J.: The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation, Cement and Concrete Research, vol. 35, no. 9, pp. 1688-1697 (2005)

[13] YIP, C. K. and VAN DEVENTER, J. S. J.: Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder, Journal of Materials Science, vol. 38, no. 18, pp. 3851-3860 (2003)

[14] Abschlussbericht AiF-KF2163107: Entwicklung und Herstellung eines ASB-Binders für einen neuartigen Mauermörtel, 2017

[15] Hajimohammadi, A.; Provis, J.L.; van Deventer, J.S.J, "One-Part Geopolymer Mixes from Geothermal Silica and Sodium Aluminate," *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (23), 2008, pp. 9396–9405.

[16] Nan Ye, Jiakuan Yang, Sha Liang, Yong Hu, Jingping Hu, Bo Xiao, Qifei Huang, "Synthesis and strength optimization of one-part geopolymer based on red mud," *Construction and Building Materials* 111, 2016, pp. 317–325.

[17] Sturm, P., Gluth, G.J.G., Brouwers, H.J.H., Kühne, H.-C., "Synthesizing one-part geopolymers from rice husk ash," *Construction and Building Materials 124*, 2016, pp. 961–966.

Ansprechpartner/Autoren:
Prof. Dr. Dr. Klaus-Jürgen Hünger huenger@b-tu.de
Dipl.-Ing. Maria Brigzinsky
BTU Cottbus-Senftenberg
Fachgebiet Baustoffe und Bauchemie
Konrad-Wachsmann-Allee 2
03046 Cottbus

Mechtcherine, V., Curosu, I.

Impaktsicherheit von Baukonstruktionen durch mineralisch gebundene Komposite – DFG Graduiertenkolleg 2250

1. Einleitung

Die meisten heute existierenden sowie in Bau bzw. Planung befindlichen Gebäude und Bauwerke bestehen aus Beton oder Stahlbeton. Neben vielen Vorteilen dieser Bauweise weist sie auch einen bedeutenden Nachteil auf, und zwar einen relativ geringen Widerstand gegen kurzzeitdynamische Belastungen, wie z. B. Stoß, Detonation oder Erdbeben. Dies ist in erster Linie auf die Sprödigkeit des Werkstoffs Beton zurückzuführen. Angesichts der stets zunehmenden Gefahr des Eintretens solcher dynamischer Beanspruchungen, z. B. durch Naturkatastrophen oder Terroranschläge, besteht weltweit dringender Handlungsbedarf im Hinblick auf die Gewährleistung der Sicherheit der Menschen und der für das Leben der Menschen wichtigen Infrastruktur.
Vor diesem Hintergrund wurde durch die Forscher an der TU Dresden ein Graduiertenkolleg der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) initiiert, wessen Arbeit im Mai 2017 startete. Die Vision des Graduiertenkollegs 2250 ist, das oben geschilderte Problem durch die Entwicklung neuartiger, mineralisch gebundener, duktiler Komposite zu lösen, die als flächige, dünnschichtige Verstärkungen auf die bestehenden Konstruktionselemente appliziert und dadurch deren Impaktresistenz drastisch steigern werden, siehe Abbildung 1. Dieser innovative Ansatz soll in Form einer entsprechenden hybriden Bauweise (Stahlbeton + duktile mineralisch gebundene Komposite) künftig auch für den Neubau zur Verfügung stehen. Dünne, jedoch sehr wirksame und zu Stahlbeton in vielerlei Hinsicht kompatible Verstärkungsschichten versprechen dabei höchst attraktive Lösungen nicht nur aus technischer und architektonischer, sondern auch aus wirtschaftlicher und ökologischer Sicht.

Abbildung 1: Impaktwiderstand eines Betonbauteils ohne (links) und mit Verstärkung (rechts) durch neue mineralisch gebundene Komposite

Im vorliegenden Aufsatz soll zunächst ein kurzer Überblick über die Ziele, Inhalte und Struktur des DFG Graduiertenkollegs 2250 „Impaktsicherheit von Baukonstruktionen durch mineralisch gebundene Komposite“ gegeben werden. Anschließend werden sich die Autoren auf die Materialanforderungen konzentrieren und eigene Arbeiten an einem nach ihrer Überzeugung besonders vielversprechenden Komposit vorstellen, nämlich hochduktilem Beton.

2. Kurzbeschreibung des GRK 2250

Die zentrale Forschungsidee des GRK2250, die Entwicklung einer neuen Generation von mineralisch gebundenen Faserverbundwerkstoffen und darauf basierenden konstruktiven Lösungen einschließlich der theoretisch-numerischen Modellbildung für die Verstärkung von impaktgefährdeten bestehenden Bauwerken. Sie dient einer deutlichen Erhöhung der Sicherheit der Menschen und der wichtigen Infrastruktur unter Berücksichtigung wirtschaftlicher und ökologischer Gesichtspunkte. Die Umsetzung dieser Vision ist nur durch die Bündelung der wissenschaftlichen Kompetenzen aus verschiedenen Fachgebieten möglich, die den gesamten Skalenbereich vom Werkstoff bis zum Bauwerk umfassen. Konkret geht es um die Entwicklung von:

- neuen mineralisch gebundenen Kompositen (Feinkornbetonen) mit unterschiedlichen Faserbewehrungen, die einen besonders hohen Widerstand gegen Impaktbelastung aufweisen;
- Konstruktionskonzepten und Bemessungsgrundlagen für die Verstärkung bestehender Beton-konstruktionen durch dünne Schichten aus neuen hochduktilen Verbundwerkstoffen sowie für neue Strukturen unter Verwendung von diesen neuartigen Betonen;
- geeigneten Mess- und Auswertungsmethoden zur Untersuchung der beim Impakt stattfindenden Prozesse (Wellenausbreitung, Verformungs- und Bruchvorgänge);
- Methoden zur numerischen Simulation des Verhaltens impaktbeanspruchter neuer Betone und Betonstrukturen mit Kopplung unterschiedlicher Raum- und Zeitskalen;
- Grundlagen für Sicherheitsbeurteilungen und für ökonomisch-ökologische Bewertungen von Verstärkungsmaßnahmen sowie die Effizienzerhöhung der einschlägigen Methoden.

Um dieses Themenfeld mit seiner Vielzahl von Aspekten effektiv bearbeiten zu können, wurde eine Gruppe von 25 Kollegiatinnen/Kollegiaten gebildet. Davon werden 12 Doktoranden/Doktorandinnen und ein Postdoktorand aus den Mitteln des DFG GRK 2250 finanziert. Die Bearbeitung der wissenschaftlichen Projekte durch die Kollegiatinnen und Kollegiaten ist ein integraler Bestandteil des umfassenden Qualifizierungs- und Betreuungskonzepts. Das Curriculum des strukturierten dreijährigen Promotionsstudiums beinhaltet sowohl speziell für das Kolleg zu entwickelnde Lehrveranstaltungen als auch Vertiefungskurse und ergänzende Veranstaltungen. Jährliche Workshops, eine internationale Summer School pro Kohorte und ein dreimonatiger, von einem renommierten internationalen Tutor betreuter Forschungsaufenthalt im Ausland für jede Kollegiatin und jeden Kollegiaten runden das Studienprogramm ab. Insgesamt ist das Kolleg auf neun Jahre ausgelegt. Das GRK ist das erste strukturierte Promotionsstudium im Bereich Bau und Umwelt der TU Dresden. Gemäß der oben aufgeführten wissenschaftlichen Zielsetzungen gliedern sich die einzelnen Projekte des Graduiertenkollegs in die folgenden drei Bereiche (Abbildung 2), die den Austausch und die Zusammenarbeit der Promovierenden begünstigen und interdisziplinäre Ansätze beinhalten: A) experimentell, B) numerisch, C) messtechnisch / empirisch. Es bestehen sowohl vielfältige integrative Verknüpfungen zwischen den einzelnen Projekten als auch mit der übergeordneten Forschungsidee. Abbildung 2 zeigt schematisch die Position einzelner Projekte in Bezug auf die Betrachtungsebene (mikro-/makromechanisch, Material/verstärktes Bauteil) und methodische Ausrichtung (experimentell/numerisch/messtechnisch/empirisch). Neben der Kurztitel der Promotionsprojekte sind auch die Namen der Erstbetreuer angegeben. Weitere Informationen zum GRK 2250 sind auf der Homepage des Graduiertenkollegs zu finden: https://tu-dresden.de/bu/bauingenieurwesen/ifb/forschung/graduiertenkolleg-2250-1.

mikro Betrachtungsskala makro

Material

Textil

Verbund

Verbundwerkstoff

Bauteil mit Verstärkung

A1 (Cherif)
Textilbewehrungen

A2 (Scheffler)
Faser-Matrix-Verbund

B2 (Häußler-Combe)
Faser-Matrix-Verbund

A3 (Mechtcherine)
Komposite mit hybrider Faserbewehrung

A4 (Mechtcherine)
Materialverhalten anisotroper Komposite

B1 (Balzani, Weber)
Anisotrope Dämpfung im Beton

B3 (Kaliske)
Modellbildung für verstärkte Bauteile

A5 (Curbach)
Verstärkung impaktabgewandte Seite

A6 (Curbach, Scheerer)
Verstärkung impaktzugewandte Seite

B4 (Kaliske)
Simulation Strukturversagen

C1 (Maas)
3D-Messverfahren

C2 (Günther)
Nachhaltigkeit und Resilienz

Dissertationsprojekt mit experimenteller Ausrichtung

Dissertationsprojekt mit numerischer Ausrichtung

Dissertationsprojekt mit messtechnischer und empirischer Ausrichtung

Abbildung 2: Einordnung der geplanten Promotionsprojekte in den Rahmen des GRK

3. Materialanforderungen, Kurzfaserbetone

Einem Impakt, in welcher Form auch immer, entgegenzustehen, bedeutet dessen kinetische Energie wirksam umzuwandeln. Das beaufschlagte Material muss den hohen Verzerrungsraten standhalten können, die bei den großen Belastungsgeschwindigkeiten dynamischer Einwirkungen auftreten. Ganz konkrete Anforderungen im Fall eines Impakts oder einer Explosion lassen sich vereinfacht folgendermaßen formulieren:

- Duktilität von Werkstoff und Konstruktion,
- Restfestigkeit des Werkstoffs und Resttragfähigkeit der Konstruktion,
- keine oder nur geringe Abplatzungen und Kraterbildungen,
- verringerte Fragmentierung.

Um die Sprödigkeit des Betons zu verringern, werden normalerweise Stahlfasern zugegeben. Das führt zu einer verbesserten Zähigkeit und gesteigerten Resttragfähigkeit. Stahlfaserbewehrte Ultrahochleistungsbetone werden häufig als geeignete Materialien bei Impakt-Belastungen vorgeschlagen [1, 2]. Jedoch weisen

solche Betone sowohl unter quasi-statischen Zugbelastungen als auch unter hohen Verzerrungsraten eine frühe Versagenslokalisierung und ein dehnungsentfestigendes Zugverhalten auf (vgl. Abbildung 3), was nur einer begrenzten Erfüllung der oben genannten Anforderungen entspricht.

Abbildung 3: Typische Spannungs-Dehnungsbeziehung von konventionellem Faserbeton und hochduktilem Beton sowie von Rissbilder des hochduktilen Betons [5]

Mit einem gezielten Entwurf der Zusammensetzung des stahlfaserbewehrten UHPC und einer Anpassung des Faser-Matrix-Verbundes kann die Duktilität vor der Versagenslokalisierung durch Verfestigung und multiple Rissbildung bedeutend gesteigert werden [3, 4]. Derart dehnungsverfestigende UHPC oder UHPFRC (Ultra-High Performance Fiber Reinforced Concrete) weisen nicht nur höhere Zugfestigkeiten auf, sondern auch deutlich höhere Bruchdehnungen (bis zu 1 %) [3]. Dadurch wird eine signifikante Erhöhung der gesamten Bruchenergie erreicht. Weiterhin wurde festgestellt, dass bei solchen dehnungsverfestigenden UHPC bei erhöhten Belastungsraten nicht nur die Zugfestigkeit, sondern auch die Bruchenergie steigt [4]. In diesem Fall bringt die Zunahme der Matrixzugfestigkeit durch die multiple Rissbildung vor der Entfestigung einen großen Beitrag zur Energiedissipation.
Hochduktile Betone bilden eine besondere Familie von hochleistungsfaserbewehrten Betonen, die sich bei quasi-statischer Zugbelastung durch ein dehnungsverfestigendes Verhalten mit ausgeprägter multipler Rissbildung auszeichnen und damit Bruchdehnungen von bis zu 5 % erreichen können.
Die ersten Arbeiten zum Thema hochduktiler Beton mit einem relativ geringen Gehalt an kurzen Kunststofffasern wurden von Li [6] veröffentlich, der diese neue Werkstoffgruppe als Engineered Cementitious Composites (ECC) bezeichnete. International hat sich in den vergangenen Jahren der Begriff Strain-Hardening Cement-based Composites (SHCC) etabliert. Da sich diese Bezeichnung nur sehr umständlich ins Deutsche übersetzen lässt, wird hier der einfachere, im deutschsprachigen Raum inzwischen geläufige Name „hochduktiler Beton“ verwendet [7].
Außer der sehr hohen Bruchdehnung bzw. Bruchenergie zeigen SHCC noch einen wesentlichen Vorteil im Vergleich zu Stahlfaserbewehrten UHPFRC und zwar, dass eine deutlich flexiblere Gestaltung der rheologischen Eigenschaften der SHCC in frischem Zustand und deren physikalischen und mechanischen Eigenschaften in festem Zustand möglich ist. Das lässt die Anwendung von SHCC durch verschiedene Verfahren zu, wie z.B. Spritzen, und in unterschiedlichen Ausführungen, wie z.B. in dünnen Verstärkungsschichten [8].

Das Material erscheint besonders erfolgversprechend im Hinblick auf Neubau bzw. Verstärkung sowie Schutz von bestehenden Gebäuden und Objekten in kritischer Infrastruktur, die hohen dynamischen Beanspruchungen wie Erdbeben, Anprall oder Detonation ausgesetzt sein könnten. Ein Beispiel der gewünschten Wirkung des hochduktilen, extrem energieabsorbierenden Materialverhaltens unter Impakt-Beanspruchung wird in Abbildung 1 veranschaulicht, in dem sich links ein Bauteil aus herkömmlichen Normalbeton ohne Verstärkungsschicht befindet: charakteristisch ist das äußerst spröde Materialversagen mit immenser Materialabsplitterung infolge Impakt-Einwirkung. Rechts ist der resultierende Impakt-Widerstand eines Betonbauteils mit aufgebrachter Verstärkung durch SHCC zu sehen.

4. SHCC – Herausforderung in Bezug auf den Impaktwiderstand

Das günstige mechanische Verhalten von SHCC wird durch eine gezielte Abstimmung der Eigenschaften der zementgebundenen Matrix, der kurzen Bewehrungsfasern und der Interphase zwischen beiden Komponenten erreicht. Die wichtigsten Bedingungen für Dehnungsverfestigung und multiple Rissbildung können wie folgend zusammengefasst werden:

- Die gesamte Rissüberbrückungskapazität der Fasern (Zugfestigkeit des Risses) muss höher sein als die Zugfestigkeit der Matrix.
- Die Grenzfläche zwischen den Fasern und der Matrix muss der Faser-Zugfestigkeit und -länge entsprechend eine hohe, jedoch auch eine angemessene Verbundfestigkeit aufweisen. Eine ausreichende Ablösung der rissüberbrückenden Fasern vom Faser-Matrix-Kanal auf beiden Rissufern muss erlaubt werden, um eine unübertriebene Faserdehnung zu ermöglichen und das vorzeitige Faserreißen nach der Rissverbreitung zu verhindern.

Die oben aufgezählten Bedingungen für Rissüberbrückung werden am einfachsten mit Fasern erfüllt, die eine hohe Zugfestigkeit, hohe Bruchdehnung und einen kleinen Durchmesser haben. Das erklärt, warum SHCC mit kurzen Hochleistungs-Mikropolymerfasern zusammengesetzt werden. Die Zusammensetzungen der zementgebundenen Matrizen werden schließlich vom Durchmesser und Benetzungsvermögen der Fasern (durch die Homogenität, Dichte und Festigkeit der Matrix), aber auch von den Bedingungen für Rissinitiierung (durch die Zugfestigkeit und Inhalt von Mikrodefekten in der Matrix) und Rissverbreitung (Zähigkeit der Matrix) angepasst.
Um das in Abbildungen 1 und 3 dargestellte, gewünschte Verhalten der hochduktilen Betone bei Impakt-Beanspruchungen tatsächlich zu erzielen, muss zuerst das Materialverhalten und der Einfluss der erhöhten Verzerrungsraten aufgeklärt werden. Die resultierenden mikromechanisch-basierten Zusammensetzungen der SHCC führen zu einer deutlichen Dehnratensensitivität des Zugverhaltens, nicht nur bezüglich der Zugfestigkeit, sondern auch der Bruchdehnung [9]. Die zementgebundenen Matrizen, die Polymerfasern und auch der Faser-Matrix-Verbund weisen spezifische dehnratenabhängige, mechanische Eigenschaften auf. Bei einem für quasi-statische Zugbelastungen entwickelten hochduktilen Beton, können die unterschiedliche Dehnratenabhängigkeit jeder einzelnen Komponente zu einer ungünstigen Änderung der feinabgestimmten, mikromechanischen Verhältnisse führen, wenn der Stoff höheren Verzerrungsraten ausgesetzt ist. Das kann als Folge eine Verringerung der Dehnungskapazität (nachlassende multiple Rissbildung) und dementsprechend ein reduziertes Energieabsorptionsvermögen vor der Versagenslokalisierung haben [10, 11]. Deshalb kann eine Aussage über die Quasiduktilität von SHCC unter dynamischen

Belastungen basierend auf deren ausgezeichnetem Verhalten unter quasi-statischen Bedingungen unzutreffend sein.
Um dieses Problem zu verstehen und es bestenfalls aufzuheben, sind am Institut für Baustoffe der Technischen Universität Dresden grundlegende Untersuchungen durchgeführt worden. Experimentelle Untersuchungen wurden sowohl auf der Mikro- als auch Makroebenen bei unterschiedlichen Verzerrungsraten durchgeführt, um damit die Ursachen der Veränderung der Versagensmechanismen mit steigenden Verzerrungsraten zu ergründen. Zudem wurde die Wirkung unterschiedlicher stofflicher Variationen auf die Leistungsfähigkeit von SHCC bei hohen Belastungsgeschwindigkeiten untersucht. Hier werden einige ausgewählte Ergebnisse dieser Forschung präsentiert, mit Akzent auf dem Einfluss der Faserart und Matrixzusammensetzung auf das Zugverhalten von SHCC unter Impakt-Beanspruchung.

5. SHCC – Experimentelle Untersuchungen
5.1 Materialzusammensetzungen

Als stoffliche Variationsparameter dienten die Faserart und die Matrixzusammensetzung. So wurden zwei unterschiedliche zementgebundene Matrices verwendet: eine normalfeste Matrix M1 und eine hochfeste Matrix M2. Als Kurzfaserbewehrung wurden Polyvinylalkohol-Fasern (PVA) mit kommerzieller öliger Faserschlichte und Fasern aus hochdichtem Polyethylen (HDPE) eingesetzt. Die gewählten Fasern unterschieden sich sowohl in den mechanischen und physikalischen als auch in den chemischen Eigenschaften, siehe Tabelle 1.

Tabelle 1: Verwendete Fasern

Faserart	PVA	HDPE
Produktname	Kuralon	Dyneema
Hersteller	Kuraray	DSM
Durchmesser [µm]	40	20
Länge [mm]	12	12
Zugfestigkeit [MPa]	1700	2500
E-Modul [GPa]	40	80
Bruchdehnung [%]	7	3,5
Dichte [g/cm^3]	1,3	0,97

Der für das Verhalten des Verbundwerkstoffs wichtigste Unterschied liegt in der Zusammenwirkung der jeweiligen Faser mit der zementgebundenen Matrix. Die PVA-Fasern weisen trotz der Ölschlichte einen überwiegend hydrophilen Charakter auf und können sich somit an die mineralisch basierten Gefügebestandteile des Zementsteins chemisch binden. Die HDPE-Fasern sind dagegen hydrophob und daher lediglich in der Lage mit der zementgebundenen Matrix einen mechanischen (Reibungs-) Verbund zu bilden. Insgesamt wurden drei Materialkombinationen untersucht, alle mit einem Faservolumenanteil von 2 %. Die SHCC-Arten wurden anhand deren konstituierenden Matrizen und Fasern bezeichnet und zwar: M1-PVA, M1-PE und M2-PE.

Die normalfeste Matrix M1 wurde von Mechtcherine und Schulze [12] in Anlehnung an Li [6] und für die Kombination mit den PVA-Fasern entwickelt. Da die PVA-Fasern einen deutlichen hydrophilen Charakter aufweisen, sollte die Verbundfestigkeit zwischen den

PVA-Fasern und der normalfesten Matrix M1 begrenzt werden, was durch einen partiellen Ersatz von Zement durch Flugasche sowie durch einen angepassten Wasser-Bindemittel-Wert gelöst wurde. Die größeren Flugaschepartikel dienen auch als gleichmäßig verteilte Mikrodefekte, die eine fein verteilte Rissbildung begünstigen. Diese Zusammensetzung entspricht einer herkömmlichen SHCC-Art und diente daher als Referenz.

Die Kombination M1-PE wurde mit der normalfesten Matrix und den HDPE-Fasern erzeugt, ohne die Matrix an diesen Fasertyp anzupassen. Im Vergleich zu M1-PVA führte dies zu schlechteren Eigenschaften des Werkstoffes in frischem und festem Zustand. Durch den direkten Vergleich mit M1-PVA sollte jedoch der Einfluss der Art des Faser-Matrix-Verbundes auf das Zugverhalten von SHCC unter quasi-statischer Beanspruchung und Impakt-Belastungen herausgefunden werden.

Die Kombination M2-PE ist ein hochfester, hochduktiler Beton, dessen Matrix nicht nur eine höhere Festigkeit, sondern auch eine sehr gute Zusammenwirkung mit den HDPE-Fasern aufweist. Im Gegensatz zu M1-PE ist die Faserfestigkeit durch den verbesserten Faser-Matrix-Verbund sehr vorteilhaft ausgenutzt. Die Matrix M2 wurde aus der Matrix M1 entwickelt. Die wichtigsten Modifikationen sind die Verringerung des Wasser-Bindemittel-Wertes und die weitere Erhöhung der Packungsdichte durch den partiellen Ersatz von Zement durch Mikrosilika. Der Anteil des Feinsandes wurde zudem stark reduziert. Diese Maßnahmen sollen eine gute Einbindung der sehr dünnen, hydrophoben HDPE-Fasern in die Matrix sichern und zu einer höheren Zugfestigkeit der Matrix führen. Die SHCC-Zusammensetzungen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: SHCC-Zusammensetzungen

	M1-PVA [kg/m^3]	M1-PE [kg/m^3]	M2-PE [kg/m^3]
CEM I 42,5 R-HS	505	505	-
CEM I 52,5 R-SR/NA	-	-	1460
Flugasche	621	621	-
Mikrosilika	-	-	292
Quarzsand	536	536	145
Fließmittel	10	25	35
PVA-Faser	26	-	-
HDPE-Faser	-	20	20
Wasser	338	338	315
Stabilisierer	4,8	4,8	-

5.2 Zugverhalten von hochduktilen Betonen unter quasi-statischer Belastung

Die einaxialen Zugversuche in quasi-statischem Regime wurden in einer universellen, servo-hydraulischen Prüfmaschine im verformungsgesteuerten Modus durchgeführt. Dafür wurden prismatische, taillierte Prüfkörper mit effektivem Querschnitt von 24 mm x 40 mm, einer Messlänge von 100 mm und einer freien Probenlänge von 220 mm verwendet. Die Verschiebungsrate betrug 0.05 mm/s.
Abb. 4 zeigt repräsentative Zugspannungs-Dehnungs-Kurven für die drei analysierten, hochduktilen Betone unter quasi-statischen Zugbelastungen. Die drei maßgebenden Parameter des Materialverhaltens sind Erstrissspannung, Zugfestigkeit und Bruchdehnung. Die Erstrissspannung entspricht der Spannung, bei der sich der erste Riss (erste deutliche Abweichung vom linearen Kurvenverlauf) entwickelt hat, und die Bruchdehnung entspricht der Dehnung zu Versagensbeginn. Die wichtigste Größe ist jedoch die gesamte Bruchenergie (die Fläche unter der Kurve).

Abbildung 4: Links: Repräsentative Zugspannungs-Dehnungs-Kurven der drei analysierten hochduktilen Betone; rechts: Bruchflächen von M1-PE (oben) und M2-PE (unten), hier aus den Versuchen an gekerbten Proben [14]

Offensichtlich weist die Kombination M1-PVA eine höhere Erstrissspannung, Zugfestigkeit und Bruchdehnung auf im Vergleich zu M1-PE, obwohl die zwei SHCC aus derselben Matrix bestehen. Das kann teilweise durch die verschlechterten rheologischen Eigenschaften des M1-PE im Frischzustand erklärt werden, was auch eine schlechtere Dispergierung der Fasern verursacht hat. Ein anderer wichtiger Grund dafür ist der zu schwache Faser-Matrix-Verbund bei M1-PE, welcher nur eine relativ niedrige Rissüberbrückungskapazität der Fasern sichern kann. Der komplette Auszug der HDPE-Fasern aus der normalfesten Matrix nach der Versagenslokalisierung (siehe Abbildung 4 oben rechts) kann auch durch den flachen abfallenden Ast bei M1-PE in der Entfestigungsphase erkannt werden, siehe Diagramm in Abbildung 4. Das ist auch ein Hinweis, dass die Zugfestigkeit der HDPE-Fasern nicht ausgenutzt wird.
Die HDPE-Fasern sind durch deren hohe Zugfestigkeit und hydrophobische Natur für die hochfeste Matrix M2 gut geeignet. Die Kombination M2-PE hat die höchste Zugfestigkeit und Bruchdehnung ergeben, was vor allem auf die optimale Festigkeit des Faser-Matrix-Verbundes, die hohe Zugfestigkeit, aber auch auf Sprödigkeit der M2-Matrix sowie die offensichtlich ausreichende Zugfestigkeit der HDPE-Fasern zurückzuführen ist. Auch die multiple Rissbildung ist bei M2-PE ausgeprägter als bei M1-PE.

5.3 Zugverhalten von SHCC bei Impakt-Beanspruchung in Spallationsversuch

Das Verhalten aller drei SHCC-Zusammensetzungen wurde in Spallationsversuchen am sogenannten Hopkinson-Bar untersucht. Zylinderförmige Prüfkörper (d = 75 mm, l = 250 mm) wurden bei Verzerrungsraten > 140 s^{-1} belastet und die Ergebnisse den gemessenen Eigenschaften bei quasi-statischen, zentrischen Zugversuchen gegenübergestellt. Da der Einfluss der Probengröße und -geometrie im Vergleich zu den auf knochenförmigen Proben gemessenen Kurven (siehe Abschnitt 5) nicht bedeutend war, werden hier die an zylinderförmigen Proben gemessenen Zugspannungs-Dehnungs-Kurven unter quasi-statischen Bedingungen nicht dargestellt. Für die Bestimmungen des E-Moduls und der Zugfestigkeit wurden ungekerbte zylindrische Prüfkörper und für die Ermittlung der spezifischen Bruchenergie gekerbte zylindrische Prüfkörper verwendet [13, 14].

Beim Übergang von quasi-statischer zu hochdynamischer Belastung wurde eine Steigerung der Zugfestigkeit der Referenzmischung M1-PVA um den Faktor 6,7 festgestellt. Die spezifische Bruchenergie nahm um den Faktor 2,4 zu. Jedoch wurden dabei eine deutliche Abnahme der multiplen Rissbildung und eine Änderung des Versagensmodus vom ausgeprägten Faserreißen zum kompletten Auszug beobachtet.
Die beiden SHCC mit HDPE-Fasern (M1-PE und M2-PE) wiesen unter Impakt-Belastungen eine sehr hohe Duktilität und eine hervorragende Energiedissipation auf. Im Gegensatz zu M1-PVA [13] konnte das Versagen der mit hydrophoben HDPE-Fasern bewehrten SHCC-Prüfkörper lediglich bei den gekerbten Proben erreicht werden [14]. Der in Abbildung 5 gezeigte Prüfkörper aus dem hochfesten SHCC (M2-PE) ist der einzige ungekerbte Prüfkörper mit HDPE-Fasern, bei dem eine Lokalisierung des Versagens auftrat. Die in der Abbildung zu sehende ausgeprägte multiple Rissbildung konnte bisher bei keinem anderen in Spallationsexperimenten untersuchten Betonen, einschließlich M1-PVA, festgestellt werden.

Abbildung 5: Beschädigte M1-PE-Probe (links) und M2-PE-Probe (rechts) nach hochdynamischen Zugversuchen am Split-Hopkinson-Bar [14] (zur Sichtbarmachung des Rissmusters mit Wasser besprüht)

Aus der Gegenüberstellung der Ergebnisse von quasi-statischen und dynamischen Zugversuchen an gekerbten Proben wurde eine Steigerung der spezifischen Bruchenergie um einen Faktor von 3,3 für M1-PE und von 4,2 für M2-PE ermittelt. Die spezifische Bruchenergie beider SHCC betrug je nach Mischungszusammensetzung das 300- bis 500-fache der Werte für herkömmlichen Beton und mindestens das 3-fache im Vergleich zum oben beschriebenen SHCC mit hydrophilen PVA-Fasern. Es lässt sich mutmaßen, dass die multiple Rissbildung nach dem Erreichen eines kompletten Versagens der Proben ausgeprägter sein dürfte. Das Versagen konnte jedoch mit der verwendeten Prüfvorrichtung nicht erreicht werden.
In Abbildung 6 sind die mit Spallationsexperimenten bestimmten dynamischen Kennwerte Zugfestigkeit und spezifische Bruchenergie von SHCC den entsprechenden (mittleren) Kennwerten von Normalbeton und UHPC mit Stahlfasern gegenübergestellt. Obwohl die untersuchten SHCC-Zusammensetzungen hinsichtlich der Zugfestigkeit kein besonders hohes Leistungsvermögen aufwiesen, besaßen insbesondere die mit HDPE-Fasern bewehrten normalfesten SHCC (M1-PE) und hochfesten SHCC (M2-PE) ein sehr hohes Energiedissipationsvermögen. Der Versagensmodus von M1-PE blieb mit zunehmender Dehnrate unverändert. Die Bruchfläche wies einen sehr ausgeprägten Faserauszug auf. Dies ist offensichtlich auf den für M1-PE charakteristischen großen Unterschied zwischen der Festigkeit der Faser-Matrix-Interphase und der Zugfestigkeit der Fasern zurückzuführen, der im Hinblick auf die Faserausnutzung eine Reserve darstellt. Die Bruchflächen der M2-PE-Prüfkörper zeigten einen fast vollständigen Faserbruch, d. h. nur ganz wenige Fasern lagen noch ungerissen vor. Dies lässt sich gut nachvollziehen, da die Zugfestigkeit der HDPE-Fasern im M2-PE bereits unter quasi-statischen bzw. niederdynamischen Belastungen optimal ausgenutzt war. Die ausgeprägte Zunahme der Verbundfestigkeit in Kombination mit einer mäßigen Zunahme der Zugfestigkeit von den HDPE-Fasern führt bei M2-PE zu einem vorzeitigen

Bruch eines wesentlichen Teils der rissüberbrückenden Fasern, was hinsichtlich der in Abschnitt 2 aufgezählten Bedingungen ein negativer Effekt ist.

Abbildung 6: Dynamische Materialeigenschaften von Normalbeton, Ultrahochleistungsbeton (UHPC), UHPC mit 2,5 Vol.-% Stahlfasern (l/d = 9 mm/0,15 mm), M1-PVA [13], M1-PE und M2-PE [14]

5.4 Zugverhalten von SHCC in direktem dynamischem Zugversuch

Die Spallationsversuche haben eindeutig gezeigt, dass das Zugverhalten von SHCC sehr stark von der Verzerrungsrate beeinflusst werden kann. Obwohl die Versuche an ungekerbten Proben einen sehr hohen Widerstand von M1-PE und M2-PE gegen Spallationseffekte nachgewiesen haben, konnte die gesamte, aus der multiplen Rissbildung resultierende Bruchenergie an ungekerbten Proben nicht erfasst werden, was am ausbleibenden vollständigen Versagen des Prüfkörpers und an der fehlenden Methodik zur Auswertung solcher Versuche scheiterte.
Um die Zugspannungs-Dehnungs-Kurven von SHCC bei hohen Dehnraten aufzuzeichnen, wurden Untersuchungen an einem modifizierten Split-Hopkinson-Bar durchgeführt [15]. Mit einer Probenlänge von 50 mm wurden Dehnraten von bis zu 120 s^{-1} erreicht.
Unter hohen Dehnraten wies die Referenzmischung M1-PVA eine Zunahme der Zugfestigkeit, jedoch auch eine dramatische Reduzierung der multiplen Rissbildung auf. Abb. 7a zeigt für M1-PVA bei Verzerrungsraten von 120 s^{-1} M1-PVA kein dehnungsverfestigendes Verhalten, sondern eher eine Dehnungsentfestigung. Außerdem veränderte sich die Versagensart: Die dynamisch geprüften Proben zeigten einen kompletten Faserauszug, im Gegensatz zu den quasi-statisch geprüften Probekörpern.
Im Vergleich zu M1-PVA zeigten die beiden mit HDPE-Fasern bewehrten SHCC auch unter hohen Dehnraten eine sehr ausgeprägte multiple Rissbildung. Während die mittlere Bruchdehnung bis zur Entfestigung des normalfesten SHCC mit HDPE-Fasern (M1-PE) unter quasi-statischen Prüfbedingungen bei 1,7 % lag, was auf den nicht ausreichend starken Faser-Matrix-Verbund zurückzuführen ist, stieg die Bruchdehnung unter hohen Dehnraten auf ca. 3 %, siehe Abb. 7. Der positive Einfluss der Steigerung der Dehnraten auf den Faser-Matrix-Verbund führt zu günstigeren mikromechanischen Verhältnissen. Es kommt dadurch zu einer ausgeprägteren multiplen Rissbildung, zusätzlich zu höherer Zugfestigkeit und insgesamt zu einer viel höheren Bruchenergie (Fläche unter den Spannungs-Dehnungs-Kurven), siehe Abbildung 7.
Die in Abschnitt 5.2 erläuterte, unausgeglichene Zunahme der Verbundfestigkeit bei M2-PE im Vergleich zur Zugfestigkeit der HDPE-Fasern führt zu einem vorzeitigen

Faserbruch während der Rissentwicklung, und dadurch zur Verringerung der Dehnungskapazität (in diesem Artikel aus Platzmangel nicht gezeigt). Eine weiterführende Untersuchung der einschlägigen Mechanismen wurde anhand quasi-statischen und dynamischen Faserzug- und Faserauszugversuche sowie Matrixzugversuche durchgeführt. Sie bestätigte die obigen Ausführungen in Bezug auf die unterschiedliche Entwicklung der Eigenschaften von SHCC-Komponenten mit zunehmender Beanspruchungsrate [14].

Abbildung 7: Repräsentative Zugspannungs-Dehnungs-Diagramme aus quasi-statischen und Hochgeschwindigkeits-Zugversuchen an normalfestem SHCC mit HDPE-Fasern [15]

6. Zusammenfassung und Fazit

Im vorliegenden Aufsatz wurde zunächst ein kurzer Überblick über die Ziele, Inhalte und Struktur des DFG Graduiertenkollegs 2250 „Impaktsicherheit von Baukonstruktionen durch mineralisch gebundene Komposite“ gegeben. Anschließend wurden eigene Untersuchungen an hochduktilen Betonen vorgestellt. Die ermittele Veränderung des Zugverhaltens von SHCC mit zunehmender Dehnrate liegt in den unterschiedlichen Dehnratenempfindlichkeiten der Polymerfasern, der zementgebundenen Matrix und der Interphase (Verbundzone) begründet. Mit zunehmender Dehnrate ändern sich die mechanischen Eigenschaften jeder der drei Phasen, jedoch nicht im gleichen Maße. Das kann zu einer deutlich ungünstigen Veränderung (wie bei M1-PVA) oder günstigen Veränderung (wie bei M1-PE) der mikromechanischen Verhältnisse führen. Die treffsichere Charakterisierung dieser Änderungsmechanismen bildet die Voraussetzung des gezielten Werkstoffdesigns impaktresistenter SHCC.
Die Arbeiten an SHCC im Kontext der Impaktbeanspruchung werden seit Mai 2017 im Rahmen des DFG-Graduiertenkollegs 2250 „Impaktsicherheit von Baukonstruktionen durch mineralisch gebundene Komposite“ intensiv fortgeführt. Unter anderem kommen hierbei weitere hochleistungsfähige Polymerfasern zum Einsatz, die sich bei quasi-statischer Belastung als vielversprechend erwiesen haben [16]. Einen anderen zu verfolgenden Ansatz zur gezielten Gestaltung der mechanischen Eigenschaften von Verbundwerkstoffen bei Impakt-Einwirkungen stellt die Verwendung einer hybriden Bewehrung dar, d. h. einer Kombination aus textilen Bewehrungslagen und disperser Kurzfaserbewehrung. Bei ersten orientierenden Versuchen zur Betonverstärkung wurden Textilien eingesetzt, die für quasi-statische Belastungsszenarien optimiert wurden. Die Vorversuche zeigten das große Potential von Textilstrukturen auch für impaktbelastete Bauteile [17, 18].

Literatur

[1] Nöldgen, M., Millon, O., Thoma, K., Fehling, E.: Hochdynamische Materialeigenschaften von Ultrahochleistungsbeton (UHPC). Beton- und Stahlbetonbau 104 (2009) 11, 717-727.

[2] Scheydt, J.C., Millon, O., Müller, H.S., Thoma, K.: Entwicklung eines brandbeständigen ultrahochfesten Betons für hochdynamische Beanspruchungen. Beton- und Stahlbetonbau 107 (2012) 5, 289-301.

[3] Wille, K., El-Tawil, S., Naaman, A.E.: Properties of strain-hardening ultra-high performance fiber reinforced concrete (UHP-FRC) under direct tensile loading. Cement and Concrete Composites 48 (2014), 53-66.

[4] Park, S., Kim, D.J., Kim, S.W.: Investigating the impact resistance of ultra-high-performance fiber reinforced concrete using an improved strain energy impact test machine. Construction and Building Materials 125 (2016), 145-159.

[5] Mechtcherine, V.: Hochduktiler Beton mit Kurzfaserbewehrung – Baustoffliche Grundlagen und bautechnische Anwendungen. Beton- und Stahlbetonbau 110 (2015) 1, 50-58.

[6] Li V. C.; Wang, S.; Wu, C.: Tensile-Strain hardening behavior of polyvinyl alcohol engineered cementitious composites (PVA-ECC). ACI Materials Journal 98 (2001). 483-492.

[7] Mechtcherine, V. (Hrsg.): Hochduktile Betone mit Kurzfaserbewehrung – Entwicklung, Prufung, Anwendung. Stuttgart: ibidem, 2005.

[8] Mechtcherine, V.: Novel cement-based composites for the strengthening and repair of concrete structures. Construction and Building Materials 41 (2013), 365-373.

[9] Yang, E.H., Li, V.C.: Strain-rate effects on the tensile behavior of strain-hardening cementitious composites, Construction and Building Materials 52 (2014), 96-104.

[10] Mechtcherine, V., Silva, F.D.A., Butler, M., Zhu, D., Mobasher, B., Gao, S.-L., Mäder, E.: Behaviour of strain-hardening cement-based composites under high strain rates, Journal of Advanced Concrete Technology 9 (2011) 1, 51-62.

[11] Mechtcherine, V., Silva, F.D.A., Müller, S., Jun, P., Filho, R.D.T.: Coupled strain rate and temperature effects on the tensile behavior of strain-hardening cement-based composites (SHCC) with PVA fibers, Cement and Concrete Research 42 (2012), 1417-1427.

[12] Mechtcherine, V.; Schulze, J.: Ultra-ductile concrete – material design concept and testing. CPI Concrete Plant International 5 (2015), 88-98.

[13] Mechtcherine, V., Millon, O., Butler, M., Thoma, K.: Mechanical behavior of strain hardening cement-based composites under impact loading. Cement Concrete Composites 33 (2011), 1-11.

[14] Curosu, I., Mechtcherine, V., Millon, O.: Effect of fiber properties and matrix composition on the tensile behavior of strain-hardening cement-based composites (SHCCs) subject to impact loading. Cement and Concrete Research 82 (2016), 23-25.

[15] Curosu, I., Mechtcherine, V., Forni, D., Cadoni, E.: Performance of various strain-hardening cement-based composites (SHCC) subject to uniaxial impact tensile loading. Cement and Concrete Research 102 (2017) 16-28.

[16] Curosu. I., Liebscher, M., Mechtcherine, V., Bellmann, C., Michel, S.: Tensile behavior of high-strength strain-hardening cement-based composites (HS-SHCC) made with high-performance polyethylene, aramid and PBO fibers. Cement and Concrete Research 98 (2017), 71-81

[17] Silva, F. A., Butler, M., Mechtcherine, V., Zhu, D., Mobasher, B.: Strain rate effect on the tensile behaviour of textile-reinforced concrete under static and dynamic loading. Materials Science and Engineering A 528 (2011), 1727-1734.

[18] Yao, Y., Silva, F.A., Butler, M., Mechtcherine, V., Mobasher, B.: Tension stiffening in textile-reinforced concrete under high speed tensile loads. Cement and Concrete Composites 64 (2015), 49-61.

Ansprechpartner:

Prof. Dr.-Ing. Viktor Mechtcherine mechtcherine@tu-dresden.de
TU Dresden
Georg-Schumann-Str. 7, 1187 Dresden

Middendorf, B.

Witterungsbeständige Gipsmörtel für die Bauinstandsetzung - vom Forschungsprojekt zum Einsatz in Außenbereichen von Bauwerken

1. Einleitung

In der Vergangenheit wurden gipsgebundene Baustoffe neben der Verwendung im Innenbereich auch häufig als Mauermörtel in bewitterten Außenbereichen eingesetzt, insbesondere dort, wo der Rohstoff Gips örtlich verfügbar war. Wissenschaftliche Untersuchungen haben gezeigt, dass einige dieser historischen Gipsmörtel eine hohe Resistenz gegen dauerhafte Umweltbeanspruchungen haben, obwohl die Phase Gips eine hohe Wasserlöslichkeit und Gipsmörtel einen erheblichen Festigkeitsverlust bei Durchfeuchtung aufweisen. Moderne handelsübliche Mörtel auf Gipsbasis sind für die Instandsetzung von ursprünglich mit Gipsmörtel erbauten historischen Mauerwerk nicht geeignet; Mörtel mit Zement oder hydraulischen Kalken sind häufig mit dem im Mauerwerk verbliebenen Mörtel weder mechanisch noch chemisch-mineralogisch kompatibel.
Für nachhaltige Instandsetzungsmaßnahmen zur Erhaltung von Denkmälern ist aber eine detaillierte Kenntnis der Zusammensetzung und der Eigenschaften der im Bauwerk vorhandenen Baustoffe zwingend notwendig; jedoch wurden diese Informationen so gut wie nie dokumentiert und liegen somit nicht vor. Nach der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts ging mit der Einführung der hydraulischen Bindemittel und insbesondere Portlandzement auch die Kenntnisse über Herstellung und Eigenschaften wasserresistenter gipsbasierter Baustoffe weitgehend verloren [1]. Calciumsulfatbasierte Baustoffe haben aber nach wie vor zahlreiche positive Eigenschaften; zu nennen sind schnelles und kontrollierbares Abbindeverhalten, sehr gute Haftung auf Untergründen und Mauersteinen, einfache Verarbeitung und niedrige Produktionskosten. Dagegen stehen aber die hohe Wasserlöslichkeit (2,14 g/l), die geringe Druckfestigkeit und die hohe Kriechverformung bei Feuchtigkeitsaufnahme [2, 3], was deren Anwendung im bewitterten Außenbereich normativ ausschließt. Untersuchungen historischer Fugen- und Mauermörtel aus zahlreichen Ziegelgebäuden in Norddeutschland und Italien haben gezeigt, dass Gips-Anhydritmörtel mit geringem Kalkanteil sowohl in Sakral- als auch in Profanbauten im Außenbereich eingesetzt wurden [4, 5]. Ein Großteil dieser Mauerwerksabschnitte ist noch gut erhalten. Nach [1] beruht diese Beständigkeit historischer Gipsmörtel auf die Herstellung mit extrem geringen Mengen an Wasser, was eine dichte Mikrostruktur mit geringer Porosität bewirkt. Ein Wasser / Bindemittel-Wert von weniger als 0,4 und eine Schüttdichte von 2,0 g/cm^3 werden für historische Gipsmörtel erwähnt. Auch in Mitteldeutschland wurden Gebäude mit Naturstein und/oder Ziegel und Gipsmörtel gebaut, wie z.B. die St. Urbani Kirche im niedersächsischen Munster.
Die Untersuchungsergebnisse zahlreicher historischer Gipsmörtel [6 - 8] bildeten die Grundlage von mehreren Forschungsprojekten für die Entwicklung von verwitterungsbeständigen Gipsmörteln für die Instandsetzung von historischen Mauerwerken, die in ihrem Ursprung mit Gipsmörtel errichtet worden sind. Es musste dabei auch berücksichtigt werden, dass eine industrielle Produktion dieser Mörtel mit gleichbleibender Qualität gewährleistet sein muss. Diese gipsbasierten Mörtel wurden in Mauerwerkswänden aus Ziegelsteinen appliziert und erfolgreich über 10 Jahre der Verwitterung ausgesetzt und mit einem Monitoring-System überwacht. Diese gipsbasierten Mörtel zeigten nach Be-

witterung keinen messbaren Abtrag auf den Mörtelfugenoberflächen. Aus den Mauerwerkswänden wurden Bohrkerne mit dem Ziel entnommen, die langzeitbewitterten gipsbasierten Mörtel mit modernen Analyseverfahren zu charakterisieren. Basierend auf den positiven Ergebnissen wurden in 2015 diese wasserresistenten Gipsmörtel zum ersten Mal für die Instandsetzung von verwittertem und tragfähigem Mauerwerk eingesetzt. Eine Instandsetzung der St. Urbani Kirche wurde realisiert. Das Feldsteinmauerwerk wurde teilweise demontiert und mit dem optimierten und für diesen im Einzelfall genehmigten gipsbasierten Fugenmörtel wieder aufgebaut.

2. Wasserresistente Fugenmörtel auf Gipsbasis

2.1 Zusammensetzung

Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen und Patente, die sich mit der Erhöhung der Wasserbeständigkeit von calciumsulfatbasierten Mörteln und Baustoffen befassen [9 - 12]. Es wurden verschiedene Ansätze vorgestellt: Zum einen die Verwendung von Zusatzmitteln mit dem Ziel, die Beständigkeit gegen die auflösende Wirkung von Wasser zu erhöhen. Ein anderer Ansatz zur Erhöhung der Wasserbeständigkeit von calciumsulfatbasierten Baustoffen beschreibt die Zugabe von hydraulischen, latenthydraulischen und/oder puzzolanischen Zusätzen, um eine dichte Mikrostruktur zu erzeugen. Neben hochfeinem Mikrosilika wurden auch Versuche mit Zementen mit geringem Aluminatgehalt, Flugaschen [13] und Hüttensandgranulaten [14] durchgeführt. Es wird beschrieben, dass die dichte Mikrostruktur durch die Kristallisation von Calciumsilicathydrat (CSH)- und Calciumaluminathydrat (CAH)-Phasen und teilweise auch durch die primäre Ettringitbildung verursacht wird. Der vielversprechendste Ansatz ist jedoch die inhärente Passivierung von Mörteloberflächen durch Rekristallisationsprozesse.
Da eine Nachstellung historischer Baustoffe nahezu unmöglich ist, da die Rezepturen nicht ausreichend bekannt sind und die ursprünglichen Rohstoffe nicht mehr zur Verfügung stehen, wurden wasserresistente calciumsulfatbasierte Mörtel für Außenmauerwerk auf der Basis von industriellen Ausgangstoffen entwickelt. Mörtel, hergestellt aus den Bindemitteln α-Halbhydrat, β-Halbhydrat und / oder Anhydrit, Weißkalkhydrat (CL 90 nach DIN EN 459) mit Kalksteinmehl und feinem Quarzsand als Gesteinskörnungen, haben die Eigenschaften, welche durch jahrzehntelange Untersuchung von historischen Mörteln bestätigt worden sind [8, 12]. Die Zusammensetzung eines der vorgenannten Mörtel ist in Tabelle 1 aufgeführt.

2.2 Inhärente Passivierung der Mörteloberfläche

Die hohe Wasserresistenz wird dadurch ausgebildet, dass sich in den Gips-Kalkmörteln durch Rekristallisationsvorgänge Poren und Risse verschließen und somit deutlich weniger Feuchtigkeit in das Mörtelgefüge eindringen kann. Dieser Vorgang kann als inhärente Passivierung der Oberflächen bezeichnet werden. Wie in Abb. 1 dargestellt, wird der Gips-Kalkmörtel durch Niederschlag oberflächlich angelöst. Der oberflächennahe Gips geht in Lösung und wird zum einen Teil mit dem Niederschlagswasser ausgewaschen und zum anderen Teil in Lösung über Kapillarporen in die Mikrostruktur transportiert, wo der Gips während einer anschließenden Trocknungsphase wieder ausfällt. Dieser Prozess verursacht eine Verringerung sowohl der Menge an Kapillarporen als auch der Gesamtporosität, was zu einer abnehmenden Wasserabsorptionsfähigkeit führt. Dieser Prozess stellt eine autogene Selbstheilung dar. Sowohl der oberflächlich carbonatisierte Anteil des Kalkhydrats als auch die in der Korngröße abgestimmte wasserunlösliche Gesteinskörnung reichern sich mit der Zeit auf der bewitterten Mörteloberfläche an,

da sie weniger wasserlöslich als Gips sind. Auf diese Weise schützt diese Schicht den gipsreichen Teil der inneren Fuge. Ferner wird die Carbonatisierung des Kalkhydrats fortschreiten und den Mörtel zusätzlich verdichten. Durch diesen beschriebenen Vorgang der inhärenten Passivierung sind die hier beschriebenen Gips-Kalkmörtel weniger anfällig für feuchtigkeitsbedingte Reduzierung der mechanischen Festigkeit. Die Zusammensetzung des optimierten und für die Instandsetzung des Glockenturms der St. Urbani Kirche verwendeten Mörtels ist in Tabelle 1 angegeben.

Tab. 1: *Zusammensetzung des wasserresistenten Gips-Kalk-Mörtels, welcher für die Instandsetzung des Mauerwerks der St. Urbani Kirche in Munster eingesetzt wurde*

Bindemittel	Gehalt [M.-%]
α-Halbhydrat	80
Weißkalkhydrat (CL 90 nach EN 459)	20
Gesteinskörnung	
silikatischer Sand < 0,6 mm	15,75
silikatischer Sand < 4,0 mm	5,00
Kalksteingruss (grob)	60,00
Kalksteinmehl (fein)	19,25
Weinsäure als Verzögerer: 1 ‰ bezogen auf den Anteil an α-Halbhydrat Bindmittel/Zuschlag-Verhältnis: 1/4 bezogen auf Masseanteilen	

Abb. 1: *Prinzip der inhärenten Passivierung*
links: *Mauerwerksabschnitt mit Fuge vor langzeitiger Bewitterung*
rechts: *nach langzeitiger Bewitterung*

Frei verwitterte Ziegelmauerwerks-Probekörper mit dem in Tabelle 1 angegebenen Gips-Kalk-Mörtel wurden nach 10 Jahren externer Witterungseinwirkung beprobt, um die Mikrostruktur der Mörtel zu untersuchen. Lichtmikroskopische Aufnahmen von Anschliffen der Mörtel zeigen, dass die bewitterte Mörteloberfläche dichter zu sein scheint als der Mörtel im Fugeninneren (Abbildung 2a). Die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie (ESEM) bestätigen diese Ergebnisse eindeutig (Abbildung 2b). Mittels energiedispersiever Röntgenspektroskopie (EDX) im ESEM aufgenommene Elementverteilungslinien kann eine Abnahme des Schwefels auf der Oberfläche der Mörtel nachgewiesen werden, was die These der inhärenten Passivierung von Gips und / oder Gipskalkmörtel bestätigt (Abbildung 3). Quecksilberdruckporosimetrische Messungen (MIP) haben ferner gezeigt, dass die äußere Mörteloberfläche dichter ist (Gesamtporosität: 13,9 Vol.-%) als der innere Teil der Mörtelfuge (Gesamtporosität: 18,9 Vol.-%). Der Unterschied in der Porosität ist auf die reduzierten Kapillarporen zurückzuführen; der Unterschied in den Luft- und Gelporen beider untersuchten Mörtelabschnitte ist gering, was in Abbildung 4 zu erkennen ist.

Abb. 2: a) lichtmikroskopische Aufnahme der verdichteten Oberfläche (oben in der Abbildung, über roter Linie)
b) ESEM-Aufnahme mit BSE-Detektor. Rechts in der Abbildung erkennt man die dichtere Mikrostruktur an der Mörteloberfläche (rechts von roter Linie)

Abb. 3: *EDX-Linien-Scans (Calcium (rot, oben), Schwefel (blau, mittig), Silicium (grün, unten)) von einer bewitterten Mörtelfuge (rechts: Oberfläche; links: innerer Mörtelbereich; die Messstrecke ist im rechten ESEM-Bild eingezeichnet)*

Abb. 4: Vergleichende Darstellung der *MIP-Ergebnisse;*
obere, blaue Porenverteilungskurve: Mörtelprobe aus dem inneren Bereich der Mörtelfuge; untere, rote Porenverteilungskurve: Mörtelprobe des oberflächlich bewitterten Bereichs

3. Applikation am Objekt

3.1 St. Urbani Kirche in Munster

Die Kirche St. Urbani in Munster ist ca. 450 Jahre alt. Der Glockenturm besteht aus Ziegel- und Natursteinmauerwerk mit Gipsmörtel und wurde 2003 aufwendig instandgesetzt (Abbildung 5a). Diese Instandsetzungsarbeiten, die auch Mauerwerksinjektionen umfassten, wurden 2004 abgeschlossen. Bereits ein Jahr später zeigten sich im Mauerwerk des Glockenturms zahlreiche Risse, die auf Materialunverträglichkeiten und Kriechverformungen aufgrund hohen Feuchteeintrags zurückzuführen waren (Bild 5b). Als Reaktion auf diese Schäden wurde der Turm 2006 zum Schutz vor herabfallenden Mauerwerkskomponenten erneut eingerüstet (Abbildung 5a). Basierend auf verschiedenen Gutachten wurde ein Anforderungskatalog für die notwendige zweite Instandsetzungsmaßnahme entwickelt. Diese neue Instandsetzung sollte diesmal nachhaltig und historisch authentisch sein. Das Mauerwerk ist möglichst in situ zu erhalten und sollte nicht vollständig erneuert werden. Beschädigte und gerissene Teile des Ziegel- und Natursteinmauerwerks sollten mit wasserbeständigem Mörtel auf Gipsbasis ertüchtigt und gefüllt werden, um Unverträglichkeiten mit dem im Mauerwerk verbliebenen historischen Gipsmörtel zu vermeiden. Eine Zulassung für den Einzelfall wurde beantragt, da Gipsbaustoffe normativ nicht in tragendem Mauerwerk oder in bewitterten Außenbereichen eingesetzt werden dürfen. Nach der Genehmigung begannen die Instandsetzungs-/Rekonstruktionsarbeiten des Mauerwerks des Turms mit dem in Tabelle 1 beschriebenen Gips-Kalkmörtel. Allen an der Instandsetzung des Turms der St. Urbani Kirche beteiligten Personen war bewusst, dass eine Instandsetzung nur mit diesem wasserresistenten Gipsmörtel möglich war, da sich der historische Gipsmörtel zum einen nicht vollständig aus dem Mauerwerk entfernen lassen würde und zum anderen hydraulisch abbindende

Kalk- oder Zementmörtel chemisch-mineralogisch nicht mit dem historischen Mörtel kompatibel sind.

Abb. 5: *St. Urbani Kirche in Munster; a) Turm mit Mischmauerwerk aus Ziegel und Naturstein während der 2. Instandsetzung, b) Schädigungen im Mauerwerk nach der 1. Instandsetzung (Foto: Dr. Huster, HAZ Kassel)*

3.2. Mörtel für die Instandsetzung

Für die Rekonstruktion der Mauerwerksteile des Glockenturms der St. Urbani Kirche wurde der in Tabelle 1 aufgelistete Mörtel zum Ausmauern und zum Verfugen verwendet. Der in Tabelle 1 beschriebene Gipsmörtel hatte eine Druckfestigkeit im trockenen Zustand von ca. 15 MPa und im feuchten Zustand noch ca. 5 MPa. Durch Zugabe von 8 M.-% grobkörnigem Trägerkorn als Gesteinskörnung konnte die Kriechverformung bei Feuchtebelastung deutlich reduziert werden. Die Arbeiten wurden ausschließlich von spezialisierten Unternehmen durchgeführt und zusätzlich extern von einer amtlichen Materialprüfanstalt überwacht.
Abbildung 6 zeigt die Arbeiten während der Bauphase. Abbildung 7 zeigt die St. Urbani Kirche nach Abschluss der Instandsetzungsarbeiten. St. Urbani ist derzeit noch die einzige Kirche in Deutschland, in der Gipsmörtel im bewitterten Außenbereich in statisch tragfähigem Mauerwerk verwendet wurde. Schäden am Mauerwerk wurden seit der Instandsetzung in 2015 nicht beobachtet.

4. Zusammenfassung

Bauwerke, die mit Gipsmörtel errichtet worden sind, bedürfen besonderer Aufmerksamkeit, da sie nur mit gipskompatiblen Baustoffen restauriert werden dürfen. Zum einen müssen die Baustoffe chemisch-mineralogisch mit dem ursprünglichen Gipsmörtel verträglich sein und zum anderen müssen auch die mechanischen Eigenschaften angepasst werden. Da gipsgebundene Baustoffe in Wasser eine hohe Löslichkeit haben und

Abb. 6: *Mauerwerksarbeiten während der Instandsetzungsphase am Turm*

a) a) b)

Abb. 7: *St. Urbani Kirche in Munster nach abgeschlossenen Instandsetzungs-/Restaurationsarbeiten;*
a) Gesamtansicht der Kirche
b) Blick auf einen mit Gips-Kalkmörtel instandgesetzten Mauerwerksbereich

ihre Festigkeit bei Feuchtigkeitseinwirkung erheblich abnimmt, ist ihre Verwendung in Außenbereichen normativ verboten. Der hier entwickelte Gips-Kalkmörtel verfügt aufgrund der gezielten Kombination der eingesetzten Bindemittel und der optimierten Sieblinie der Gesteinskörnung über angepasste und ausreichende Festigkeiten und eine inhärente Passivierung der Oberfläche, so dass er in Außenbereichen von Gebäuden als Mörtel eingesetzt werden kann. Aufgrund zehnjähriger, intensiver Prüfung wurde eine

Zulassung im Einzelfall erteilt und der Gips-Kalkmörtel konnte erfolgreich im statisch tragenden Mauerwerk im Außenbereich der St. Urbani Kirche eingesetzt werden.

5. Danksagung

Der Autor bedankt sich bei dem Tragwerksplaner Herrn Dr.-Ing. Huster vom Ingenieur-Büro HAZ in Kassel für die kooperative Zusammenarbeit bei der Instandsetzung des Turms der St. Urbani Kirche in Munster. Herrn M.Sc. Tim Schade vom Fachgebiet Werkstoffe des Bauwesens der Universität Kassel sei an dieser Stelle für die Durchführung der Untersuchungen der Probemauern gedankt.

6. Literatur

[1] Steinbrecher, M., Gipsestrich und -mörtel: Alte Techniken wiederbeleben. Bausubstanz, **1992**,10, 59-61.

[2] Twelmeier, H., Dauerhaftigkeitsprognose der Verfugung von gipshaltigem historischem Mauerwerk, Dissertation, TU Braunschweig, **2011**, ISBN 978-3-389288-197-1.

[3] WTA-Merkblatt 2-11, Gipsmörtel im historischen Mauerwerksbau und an Fassaden, WTA-Publikation München, **2008**, ISBN 978-3-8167-7593-5.

[4] Cioni, P., Small thickness brick vaults in Tuscany: Theirs characteristics and consolidation, Proceedings of the 9th International Brick/Block Masonry Conference, Berlin, Germany, **1991**, Vol. 3, 1523-1530.

[5] Middendorf, B. und Knöfel, D., Gypsum and lime mortars of historic German brick buildings: analytical results as well as requirements for adapted restoration material, In: Baer, N.S. et al. (eds) Conservation of Historic Brick Structures: Case Studies and Reports of Research, Donhead Publishing, Dorset, England, **1998**, 197-208.

[6] Werner, A., Sanierung von Kirchenbauten an der Elbe, Bausubstanz, **1986**, 5, 36-40.

[7] Lucas, H. G., Gips als historischer Außenbaustoff in der Windsheimer Bucht - Verbreitung, Gewinnung und Beständigkeit im Vergleich zu anderen Natursteinwerken, Dissertation, **1992**, RWTH Aachen.

[8] Middendorf, B., Charakterisierung historischer Mörtel aus Ziegelmauerwerk und Entwicklung von wasserresistenten Fugenmörteln auf Gipsbasis, Dissertation, **1994**, Universität Siegen.

[9] Balzer, M., Untersuchungen zur Steigerung der Wasserfestigkeit von Gipsbindern, Dissertation, **1991**, TU Clausthal.

[10] Gerhardinger, D., Mayer, H. und Mittermeier, J., Verfahren zur wasserabweisenden Imprägnierung von Gips, **1994**, Patent DE-44 19257 A1.

[11] Middendorf, B., Physico-mechanical and microstructural characteristics of historic and restoration mortars based on gypsum: current knowledge and perspective, **2002**, Geological Society London, Special Publications 205, pp. 165-176.

[12] Tesch, V., Gefügeoptimierte Instandsetzunsmörtel auf Calciumsulfat-Basis für die Anwendung im Außenbereich, **2007**, Dissertation, Kassel University Press GmbH, Kassel, ISBN 978-3-89958-333-5.

[13] Singh, N.B. und Garg, M., Investigation of a durable gypsum binder for building materials, **1992**, Construction & Building Materials, 6, 52-56.

[14] Koschany, R., Fietsch, G. und Vogt, H., Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen aus $CaSO_4$-Bindemitteln, alkalisch reagierenden Bindemitteln und Industrieanfallstoffen, **1969**, Patent DE 79 948.

Ansprechpartner

Prof. Dr. Bernhard Middendorf middendorf@uni-kassel.de
Fachbereich Bauingenieur- und Umweltingenieurwesen
Fachgebiet Werkstoffe des Bauwesens und Bauchemie
Universität Kassel
Mönchebergstr. 7
D-34125 Kassel

Palzer, U.; Stanelle, K.; Müller, A.; Lipowsky, J.; Höchst, A.

Materialforschung und Innovationen in der Ziegelindustrie

1. Einleitung

Nachhaltiges Bauen erfordert innovative Baustoffe, die wirtschaftlich effizient und ressourcenschonend sind. Auch die Ziegelindustrie stellt sich diesen Herausforderungen, um als Global-Player mitspielen zu können. Mögliche Stellschrauben für zukunftsfähige Produkte liegen im Einsatz von Primär- und Sekundärrohstoffen, in zukunftsweisenden Technologien sowie den Produkten selbst. Im Sinne des Kreislaufwirtschaftsgesetzes und der Verantwortung gegenüber unserer Umwelt sind neue Recyclingkonzepte unabdingbar. Die nachfolgenden Betrachtungen geben einen Einblick zum Stand der Materialforschung und informieren zu Neuentwicklungen in der Ziegelindustrie.

2. Rohstoffe – Potenziale von Primär- und Sekundärrohstoffen nutzen!

Die Nutzung natürlicher Ressourcen übersteigt schon heute die Regenerationsfähigkeit der Erde. Um letztendlich ihre Wettbewerbsfähigkeit sicherzustellen, sind die Bau- und damit auch die Ziegelindustrie gefordert, Strategien zur Rohstoffsicherung zu entwickeln. Hier rücken industrielle Reststoffe als **Sekundärrohstoffe** in den Fokus. Stand der Technik sind der Einsatz von Sägespänen, Sägemehlen und Papierfangstoffen als Energieträger und zugleich als Porosierungsmittel, um die Scherbenwärmeleitfähigkeit gezielt zu senken. Schlacken, Gießereialtsande und Rückstände aus der Gesteinsindustrie werden als Magerungsmittel genutzt und ermöglichen die Herstellung diffusionsoffener, schwindungsarmer Massen. Die Verwendung von recycelter Mineralwolle und von Gesteinsmehlen als Sinterhilfsmittel hat hingegen nur lokale Bedeutung.

Seit vielen Jahren unterstützt das IAB diese Bestrebungen und initiiert gemeinsame Forschungsprojekte. So wurde eine dauerhafte Kooperation zwischen einem Ziegelwerk und einem Produzenten mineralisch gebundener Klimaplatten generiert. Die Nutzung der anfallenden Produktionsrückstände (CS-Anfallstoff) als teilweisen Ersatz für die Betriebsmasse des Ziegelwerkes führte zur Verschiebung der Porenradienverteilung hin zu feineren Poren bei einer gleichzeitigen Zunahme der Volumenanteile aufgrund ihrer hohen Eigenporosität > 90 Vol.-% (Abb. 1).

Abb. 1: Substitutionseinfluss auf die Porenradienverteilung im Ziegelscherben (900 °C)

Mit Erhöhung der offenen Porosität und der so erzielten Rohdichteabsenkung, wurde eine Verbesserung der Wärmedämmeigenschaften des untersuchten Ziegelmaterials erreicht. Der mineralische Produktionsrückstand wird bis heute als Versatz- bzw. Porosierungskomponente eingesetzt. Neben den genannten positiven Effekten trägt dieses Material zur Feuchteregulierung der Betriebsmasse und zur Minderung der CO_2-Emmisionen im Ziegelwerk bei. Die damit geschlossene Wertschöpfungskette ist zukunftsweisend für die Steigerung der Ressourceneffizienz.

Ebenfalls erfolgreich wurde der Einsatz von Rückständen aus der Schiefersplittherstellung umgesetzt. Bei diesen Rückständen handelt es sich um eine große Menge an Füllermaterial (Tonschiefermehl mit einem Medianwert von x_m ~ 60 µm), das nach seiner Vorbehandlung aufgehaldet wurde. Aufgrund seiner positiven Eigenschaften war es möglich, verschiedene Verwertungswege zu erschließen. Bereits eine Zugabe von 2 Masse-% bewirkte eine sichtbare Plastizitätsverbesserung der Betriebsmasse, was sich in einer guten Verpressbarkeit der Hintermauerziegel widerspiegelte. Mit der erzielten Festigkeitssteigerung konnte das untersuchte Ziegelformat in die nächst höhere Druckfestigkeitsklasse eingestuft werden. Durch den werksmäßigen Einsatz des Schieferreststoffes wurde die preisintensive Versatzkomponente Kalksteinmehl ersetzt. Dementsprechend sind Kosten minimiert und die mögliche Problematik der nicht vollständigen Umsetzung des Kalkes auf Grund niedriger Brenntemperaturen und geringer Haltezeiten gemindert worden. Neben den keramischen Anwendungen wird dieser Sekundärrohstoff auch als Rohstoffkomponente in Spezialmörteln angewendet.

Neue Marktchancen ergeben sich aus aktuellen Forschungsarbeiten zu **calcinierten Tonrohstoffen**, insbesondere vor dem Hintergrund der Verknappung von Steinkohlenflugaschen als puzzolanischer Zusatzstoff für die Zement- bzw. Betonindustrie. Durch thermische Aktivierung kann die Gitterstruktur von Tonrohstoffen so modifiziert werden, dass sich ein puzzolanisches Reaktionspotenzial ausbildet. Hierbei sind die Mineralphasenzusammensetzung und die vorherrschende Brennatmosphäre während der Calcinierung entscheidende Einflussgrößen. Um den erzielten thermischen Aktivierungsgrad der Tonrohstoffe zu erfassen, erfolgten Untersuchungen mittels Chapelle-Test gemäß der französischen Norm NF P 18-513 [1]. Der ermittelte Chapelle-Wert ermöglicht die Qualitätskontrolle der erzielten puzzolanischen Reaktivität und folglich eine Optimierung der Stellgrößen während der thermischen Aktivierung im Brennaggregat. Der unterste Grenzwert für die Puzzolanität eines Materials ist in [1] mit 700 Milligramm Calciumhydroxid pro Gramm calciniertem Tonrohstoff festgeschrieben. Für die untersuchten Rohstoffe ergaben sich Chapelle-Werte von 800 mg/g für illitisch/smektitreiche Tonrohstoffe, wohingegen höhere Werte von rund 1000 mg/g für überwiegend kaolinitische Tonrohstoffe erreicht wurden. In eigenen Untersuchungsreihen wurden für nahezu reine Metakaoline Werte bis 1450 mg/g ermittelt. Demgegenüber wird in der Literatur [2] für ein High-End-Produkt ein Wert von 1560 mg/g angegeben. Mögliche im Tonrohstoff enthaltene Muskovit-/Biotit- oder Chloritanteile zeigen gegenüber den vorgenannten Tonmineralen nach thermischer Aktivierung kaum puzzolanische Reaktivität. Die in den calcinierten Tonen enthaltenen Nichttonminerale Quarz und Feldspat können in Abhängigkeit von Brennatmosphäre und Korngröße eine erhöhte Oberflächenaktivität aufweisen.

Das Potenzial hochtonmineralhaltiger Kieswaschreste als mögliche Rohstoffressourcen zur Herstellung von Puzzolanen stellt zukünftig einen weiteren Forschungsschwerpunkt dar. Vielversprechend ist beispielsweise der nachfolgend chemisch/mineralogisch analysierte Kieswaschrest (Abb. 2 und Abb. 3).

Abb. 2: Mineralogie Kieswaschrest Z

Abb. 3: Chemie Kieswaschrest Z

3. Technologie – Altbewährtes optimieren und zukunftsweisend denken!

Bei der Herstellung bau- und grobkeramischer Produkte gehören das Trocknen und Brennen zu den energieintensivsten Prozessen. Deshalb ist die Industrie bestrebt, diese Verfahrensschritte zu optimieren. In der jüngsten Vergangenheit lag das Hauptaugenmerk auf Trocknungsdauer und Trocknerkapazität. So führten verbesserte Luftführungen in Trocknern zu signifikanten Primärenergieeinsparungen bei gleichzeitiger Kapazitätssteigerung [3]. Optimierte Brennertechnologien und Luftumwälzungssysteme ermöglichten kürzere Brennzeiten. Heute ist man versucht, verstärkt die Primärenergie zu reduzieren und die Integration erneuerbarer Energiequellen voranzutreiben. Widmet man sich dem Thema Brennprozess vs. Effizienz, werden verschiedene Konzepte forciert. Nach Vogt bietet der **Schnellbrand** entsprechende Vorteile, um die Energieeffizienz zu steigern und energiebedingte CO_2-Emmisionen zu senken. Weitere positive Aspekte sind die Senkung der Investitionskosten für den Ofen (HMz) sowie die flexiblere und kompaktere Werksgestaltung durch eine verringerte Aufstellfläche. Gegenüber konventionell hergestellten Hintermauerziegeln im Tunnelofen sind mit dem Schnellbrandofen Energieeinsparungen von bis zu 38 % möglich [4].

Mit der Neugestaltung bzw. Modifikation des **Gegenlaufofens** (Abb. 4) verfolgt die KELLER HCW GmbH ein anderes Brennkonzept. Die innovative Lösung ermöglicht die Umsetzung der neuesten Bestrebungen zur Entkopplung des Trockner-Ofenverbundes, um energetisch günstiger zu produzieren.

Abb. 4: Prinzip Gegenlaufofen in der Draufsicht [5]

Die teilweise bestehende Über- bzw. Unterversorgung des Trockners mit Ofenluft kann durch eine autark arbeitende Beheizung wie z. B. durch eine Kraft-Wärme-Kopplung oder mit alternativen Energiequellen optimiert werden. Die Energieversorgung erfolgt angepasst an das jeweilige Produkt und bedarfsorientiert, was Energiekosten und CO_2-Emissionen reduziert. Der zukunftsfähige Ansatz soll den Energieverbrauch für eine Dachziegelanlage mit H-Kassetten gegenüber konventionellen Anlagen um mindestens 30 % reduzieren können [5].

Weiteres Innovationspotenzial liegt im Forschungsansatz, Ziegelprodukte **hydrotherm**, d. h. unter Wasserdampfatmosphäre, zu brennen. Hierzu erfolgten am IAB Untersuchungen an verschiedenen Tonrohstoffen und zugehörigen Betriebsmassen. Deren Auswertung zeigte, dass spezielle Rohstoffkombinationen zu einer anderen Scherbenmatrix bzw. Scherbenverfestigung führten und damit gleichwertige Produkte bei niedrigeren Brenntemperaturen herstellbar sind [6]. In weiterführenden Arbeiten werden die Ergebnisse vom kleintechnischen in den industriellen Maßstab überführt.

Die Bestrebungen, technische Alternativen für derzeit eingesetzte Brennstoffe zu suchen, sollen als ein weiteres zukunftsorientiertes Entwicklungsziel nicht unerwähnt bleiben. Angedacht sind Möglichkeiten zur Vergasung von Klärschlamm, Hausmüll, Kunststoffen etc., um heizwertreiche Synthesegase als Erdgasersatz zu produzieren und in die Technologieprozesse der Ziegelindustrie zu implementieren [7].

Die zuvor diskutierten Optimierungsmöglichkeiten beziehen sich zumeist auf den jeweiligen Verfahrensschritt als Ganzes. Neben dieser makroskopischen Optimierungsstrategie sind auch mikro- bzw. mesoskopische Ansätze möglich, bei denen Einzelschritte des Prozesses im Vordergrund stehen. Die von Seiten der Anlagenbauer geplanten Konzepte werden oftmals durch Gegebenheiten im Werk oder produktseitig bestimmte Fahrweisen beeinflusst und modifiziert. Ein Beispiel hierfür ist die Heißluftführung im Brennprozess: Ist die makroskopische Ausbildung der Gesamtströmung von der Anlagenplanung vorgegeben, hängt die Strömungsführung am Produkt von der jeweiligen Produktform ab und ist damit nur schwer vorhersagbar. Aufgrund des direkten Zusammenhanges zwischen lokaler Strömungsführung und der im Produkt erreichten ortsabhängigen Temperaturkurven kann hier die Produktform die Qualität beeinflussen. Optimierungsansätze auf der Ebene des Gesamtprozesses können derartige Vorgänge nur bedingt berücksichtigen, da hier auch die lokalen Gegebenheiten am Produkt in die Betrachtung einbezogen werden müssen.

Für die beschriebenen mesoskaligen Probleme bieten numerische Modellierungsverfahren geeignete Lösungsansätze. So lassen sich z. B. lokale Strömungs- und Temperaturverhältnisse im Brennprozess mit Hilfe der **Computational Fluid Dynamics (CFD)** bestimmen. Mit einem an die jeweilige Produktgeometrie angepassten Berechnungsschema können dabei zeitliche und räumliche Auflösungen erreicht werden, die mittels klassischer Messtechnik nur schwer zu realisieren sind. Eine Validierung des Verfahrens wird über Einzelmessungen erreicht. Stimmen dabei die Temperaturkurven von Messung und Simulation ausreichend überein, ist von einem korrekten Berechnungsverlauf auszugehen. Ergebnis der Berechnungen sind dann z. B. Temperaturkurven für unterschiedliche Produktbereiche, sowohl auf der Produktoberfläche als auch im Inneren des Produktes. Eine Betrachtung der sich ebenfalls aus der Berechnung ergebenden lokalen Strömungsverhältnisse kann über das eigentliche Ergebnis hinaus zu deutlichen Verbesserungen des allgemeinen Prozessverständnisses führen und sich auch für spätere Prozessmodifikationen als hilfreich erweisen.

Ein weiterer Bereich, in dem eine numerische Modellierung zur Optimierung des Gesamtprozesses beitragen kann, ist die Lagerung und Förderung von pulverförmigen oder granularen Ausgangsstoffen. Hier ergeben sich oftmals Probleme bei der Förderung oder durch lokale Entmischungsvorgänge. In beiden Fällen kann die am IAB verwendete **Diskrete Elemente Methode – DEM** zur numerischen Darstellung granularer Stoffe genutzt werden, um gegebene Problemstellungen besser zu verstehen und im Anschluss zu lösen. Anders als bei den zuvor beschriebenen Ansätzen zur Darstellung kontinuierlicher Medien wie Heißgase oder Flüssigkeiten, untersucht die DEM die Bewegung einzelner Partikel und deren Interaktionen. In der Betrachtung des gesamten Partikelkollektivs ergibt sich somit die quasikontinuierliche Bewegung des Schüttgutes als Ganzes, womit Ansätze für die lokale Optimierung und eine Verbesserung des Gesamtverständnisses gegeben sind. Exemplarisch ist in Abb. 5 und Abb. 6 die Simulation des Auslaufverhaltens zweier Silos gegenübergestellt.

Abb. 5: DEM-Simulation zum Auslaufverhalten geschichteten Materials im Massenfluss

Abb. 6: DEM-Simulation zum Auslaufverhalten geschichteten Materials mit Kernfluss

4. Produkte – Herausforderungen erfordern neue Wege!

Verfüllziegel sind innovative Weiterentwicklungen der klassischen Hintermauerziegel. Durch die Füllung der Ziegelkammern mit hochwärmedämmenden Materialien wird den erhöhten Anforderungen der Energieeinsparverordnung (EnEV) Rechnung getragen. Marktübliche Füllmaterialien sind Mineralwolle, Mineralwollegranulat, Polystyrol und Perlit. Weniger häufig sind Resol-Hartschaumfüllungen oder Füllungen aus Holzwolle anzutreffen.

In der Materialforschung wird weiter nach neuen Lösungen für den idealen Dämm- bzw. Füllstoff gesucht. Dieser sollte nicht brennbar, schwindarm, mineralisch – wenn möglich natürlichen Ursprungs – und ökologisch herstellbar sein, damit eine Recyclingfähigkeit gegeben ist. Gleichzeitig soll die Wärmeleitfähigkeit ($\lambda_{10,tr}$) neuer Dämm- bzw. Füllstoffe der Wärmeleitfähigkeit gängiger Materialien entsprechen und im Bereich von 0,034 W/(mK) für Perlit bis 0,040 W/(mK) für Mineralwollegranulat liegen.

Im Rahmen intensiver Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet wurden am IAB eine Rezeptur (Abb. 7) und ein Verfahren für einen schnell erhärtenden mineralischen Dämmschaum entwickelt, mit dem Wandbaustoffe effizient verfüllt und in kurzer Zeit paketiert werden können.

Die Kosten für diesen **Mineralschaum** liegen dabei unter denen einer Perlitfüllung. Der Schaum lässt sich pumpen und in Öffnungen verschiedener Geometrien füllen. Untersuchungen zum Füllverhalten, insbesondere an marktüblichen Ziegeln, wurden erfolgreich durchgeführt (Abb. 8). Aufgrund der hohen Porosität der Ziegelscherben müssen die Innenseiten der zu füllenden Kammern mit einem geeigneten Imprägnierungsmittel behandelt werden, um die Wasseraufnahme zu verringern. Die vorliegenden Ergebnisse sind auch auf andere Materialien wie Betonsteine übertragbar.

Rohdichte	70 kg/m³
Festigkeit	60 kPa
Wärmeleitfähigkeit	0,035 W/(mK)
Brandschutzklasse	A1
Deponiezuordnungs-klasse	Z 1.2
Erstarrungszeit	3 bis 15 Minuten
Ausgangsstoffe	Zement, Schaumbildner, Wasser

Abb. 7: Kennwerte Mineralschaum

Abb. 8: Schaumbefüllte Ziegel

Um den Einsatz des neuen Mineralschaumes in der Praxis zu gewährleisten, steht zukünftig die Entwicklung der notwendigen Verfahrenstechnik zur Schaumherstellung im Fokus weiterer Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Derzeit erfolgt in Zusammenarbeit mit Partnern aus dem Maschinen- und Anlagenbau die Realisierung einer Füllanlage für Mauersteine mit dem entwickelten IAB-Mineralschaum.

Entwicklungen in Österreich führten zu dem patentierten mineralischen Dämmschaum Geolyth. Nachfolgend sind technische Daten für GEOLYTH GMS 65 aufgeführt [8].

- Trockenrohdichte nach DIN EN 1602: ~ 65 kg/m³
- pH-Wert: > 12,5
- Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10,tr}$ nach DIN EN 12667: 0,035 W/(mK)
- Wasserdampfdiffusionswiderstand μ nach DIN EN 12086: 1,7
- Druckfestigkeit nach DIN EN 826: 66 kPa
- Brandschutzklasse nach DIN EN 13501: A1
- DIBt Zulassung Nr.: Z-23.11-181-1

Dämmen oder nicht dämmen ist seit 2016 eine Forderung. Vereinfacht gesagt muss der Energieverbrauch von Wohngebäuden um 25 % gesenkt werden, um Heizkosten und den CO_2-Ausstoß zu senken. Aus brandschutztechnischer Sicht sind mineralische Fassadendämmungen zu bevorzugen. Wie die **Wärmedämmfassade** POROTON®-WDF®, eine mit dem natürlichen Dämmstoff Perlit gefüllte massive Ziegelwand. Einfach und sicher in der Verarbeitung erfüllt sie nicht nur hohe Brandschutzanforderungen, sondern entspricht auch baubiologischen und ökologischen Aspekten [9].

Als Außendämmung angebracht, verbessert die Wärmedämmfassade bei einer Bestandswand mit einer Rohdichte von 1,4 t/m³ das Schalldämmmaß um 2 db [10]. Zu-

dem bietet sie Schutz vor Spechtschäden, die für Häuser mit Wärmedämmplatten in Leichtbauweise inzwischen zu einem ernsten Problem geworden sind. Durch verschiedene Dämmstärken können Rohdichteklassen von 0,40 bis 0,55 erreicht werden. Für den Wärmeschutz bzw. die Wärmeleitfähigkeit λ_R werden in der Literatur Werte von 0,055 bis 0,065 W/(mK) angegeben [9]. Auch für eine denkmalschutzgerechte Sanierung ist das System geeignet.

Neben der klassischen „Stein auf Stein"-Bauweise kann der Einsatz vorgefertigter **Wand- und Deckenelemente** die positiven Eigenschaften des Baustoffes Ziegel weiter optimieren. Die Vorteile liegen auf der Hand: Eine witterungsunabhängige Produktion der Ziegelelemente im Werk, die hohe Maßgenauigkeit durch kontrollierte Arbeitsbedingungen und die Just-in-time-Lieferung direkt auf die Baustelle reduzieren die Bauzeit und senken die Kosten – bei gleichbleibend hoher Qualität. Vorzüge, die gerade in der heutigen Zeit, in der der Bedarf an bezahlbarem Wohnraum groß ist und ambitionierte Terminplanungen Bauträger, Investoren, Architekten und Ingenieure herausfordern, eine wichtige Rolle spielen. Die Symbiose aus solidem Baustoff und Serienfertigung macht für viele Bauherren den Reiz der Vorfertigung aus.

Die Verarbeitung marktüblicher Planziegel (gefüllt/ungefüllt) in den verschiedensten Ausführungen sorgt für einen hervorragenden Schall- und Wärmeschutz. In Verbindung mit einem patentierten Trockenklebeverfahren (Redbloc-Technologie, deutschlandweit einmalig) werden vollautomatisiert, individuell und maßgenau kostenoptimierte Bauteile in konstanter Produktqualität und kürzester Zeit gefertigt. Nach Aussagen der Redbloc-Elemente GmbH wird der Rohbau inklusive Dachstuhl innerhalb einer Woche errichtet [11]. Herkömmliche Massivbauweisen benötigen für die Fertigstellung des Rohbaus durchschnittlich 5 bis 6 Wochen.

Die Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet „**Kalthärtender Keramiken**" haben in den letzten Jahren stark zugenommen. Auch wenn die keramische Industrie diesem Forschungsansatz derzeit eher kritisch gegenübersteht.

Keramische Erzeugnisse sind durch die Produktionsschritte Aufbereitung, Anmachen, Formgebung, Trocknung und der finalen thermischen Verfestigung (Sinterung) definiert. Kalthärtende Keramiken verfolgen einen anderen Ansatz. Hier entsteht durch die alkalische Aktivierung von Metaton (hohe Puzzolanität) eine chemisch feste Verbindung und damit ein stabiles und widerstandsfähiges Gefüge ohne energieintensiven Brand. In Forschungsarbeiten am IAB wurden das Potenzial verschiedener Tonrohstoffe und die Herstellung von Fliesen als kalthärtende Keramik untersucht. Eine wesentliche Einflussgröße zur Ausbildung eines dichten und damit chemisch resistenten Gefüges ist die Korngrößenverteilung bzw. optimierte Packungsdichte. Durch ein spezielles Mixdesign der Ausgangsstoffe wie Aktivator, Metaton, Füller, Zuschläge und Zusatzmittel konnte ein verpressfähiges Compound für die Fliesenherstellung im Trockenpressverfahren hergestellt werden. Die in Anlehnung an die DIN EN ISO 10545 ermittelten Kennwerte der im Werksmaßstab hergestellten kalterhärteten Fliesen haben gezeigt, dass für die Produkteigenschaften wie Oberflächengüte, Maßhaltigkeit, Temperaturwechsel und Frostbeständigkeit positive Ergebnisse erzielt wurden [12]. Zudem eröffnet diese Herstellungstechnologie die Möglichkeit, mehrfarbige Produkte mit anspruchsvollen Geometrien zu produzieren. Das die Erhärtung der Fliesen bei Raumtemperatur erfolgte, verdeutlicht das Innovationspotenzial dieser Technologie, um Rohstoffressourcen für die keramische Industrie zu erschließen und Energieressourcen zu schonen.

5. Recycling – Nicht mehr nur das Thema von Übermorgen!

Der jährliche Rohstoffbedarf der Ziegelindustrie bewegt sich zwischen 10 und 15 Mio. Tonnen und ist einer Prognose zufolge bis über das nächste Jahrzehnt hinaus gesichert (Abb. 9).

Abb. 9: Zeitreihe für Ziegelton-Verbrauch und Prognose zukünftiger Verbrauch [13], [14]

Trotzdem nimmt die Ziegelindustrie den Aufbau von Stoffkreisläufen in Angriff, um den politischen Forderungen nach Ressourceneffizienz zu entsprechen und die eigene Rohstoffbasis langfristig zu garantieren. In diesem Kontext wurden und werden Forschungen initiiert, die u. a. darauf gerichtet sind

- die Potenziale und Grenzen der Rezyklierbarkeit von Ziegeln aus dem Rückbau nachzuweisen,
- die Eignung konventioneller Technologien für die Aufbereitung definierter Produkte, wie mit Dämmstoffen gefüllte Ziegel, oder die Trennung von Stoffverbünden, wie Gipsputz und Ziegel, zu prüfen sowie
- die Leistungsfähigkeit moderner Sortierverfahren für die Abtrennung von Ziegelpartikeln aus Mauerwerkbruch, einem Gemisch verschiedener Wandbaustoffe einschließlich Mörtel und Putz, zu ermitteln.

Die Anforderungen an Rohstoffe für die Ziegelherstellung sind auf deren mineralogische und chemische Zusammensetzung und die Partikelgrößenverteilung gerichtet. Die mineralogische Zusammensetzung geht während des Herstellungsprozess unwiederbringlich verloren, während sich die chemische Zusammensetzung – mit Ausnahme des chemisch gebundenen Wassers und des in Karbonaten gebundenen CO_2 – kaum verändert. Diese Gegebenheiten machen sortenreine Ziegel grundsätzlich rezyklierbar und werden beim Einsatz von Brennbruch als Magerungsmittel genutzt. Als weitere Einflussgröße ist die Partikelgröße durch eine Mahlung vergleichsweise einfach zu beeinflussen.

Im Unterschied zum internen Recycling von Brennbruch liegt beim Recycling von Ziegeln aus dem Rückbau kein definiertes Ausgangsmaterial vor. Die chemische Zusammensetzung des Mauerwerkbruchs bewegt sich in einem breiten Bereich, selbst wenn nur sortenreine Ziegel betrachtet werden (Abb. 10). Das ist Chance und Herausforderung zugleich. Denn so muss keine punktgenaue Einstellung der chemischen Zusammensetzung wie beispielsweise bei der Herstellung von Zementklinker erfolgen. Trotzdem ist die Abstimmung zwischen den jeweils eingesetzten natürlichen Rohstoffen, den gewünschten Produkteigenschaften und dem Sekundärrohstoff „Ziegelrezyklat“ zwingend erforderlich.

Abb. 10: Keramisches Dreistoffsystem
SiO_2 – Al_2O_3 – Flussmittel (Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)

Brennversuche mit unterschiedlichen Rohmassen für Hintermauer-, Vormauer- und Dachziegel sind in Arbeit, um die substituierbaren Anteile festzustellen und charakteristische Parameter abzuleiten, mit denen diese Anteile abgeschätzt werden können.

Bei der Aufbereitung dämmstoffgefüllter Ziegel ist es erforderlich, den Materialverbund Ziegel – Dämmstoff aufzuschließen, um sortenreine Fraktionen durch geeignete Trennverfahren zu gewinnen. Als Ausgangsmaterial der hier vorgestellten IAB-Untersuchungen dienten acht mit Steinwolle gefüllten Hochlochziegel. Um möglichst praxisnahe Ausgangsmaterialien zu generieren, wurden diese Ziegel zunächst mit Dünnbettmörtel zu Musterwänden vermauert und mit einem Gipsinnenputz bzw. einem Kalk/Zement-Außenputz versehen. Nach einer Standzeit von 6 Wochen erfolgte der gezielte Rückbau in stückige Wandsegmente, deren Zerkleinerung in einem Prallbrecher und die anschließende Trennung von Dämmstoff und Ziegel mit verschiedenen Methoden. Alternativ zu diesem Aufbereitungsablauf, der sich an der häufig eingesetzten Anlagenkonfiguration der Recyclingindustrie orientierte, wurde eine unverputzte Ziegelwand in einem Backenbrecher zerkleinert und die Fraktion > 8 mm im Anschluss gesichtet.

Die im Prallbrecher zerkleinerten Wandsegmente wiesen stetige Partikelgrößenverteilungen mit einem hohen Feinkornanteil auf. Der Anteil < 8 mm betrug 24 bis 58 Masse-%. Systematische Einflüsse aus der Art der Füllung, dem Volumenanteil des Ziegels am Gesamtsteinvolumen oder der Scherbenrohdichte waren nicht feststellbar. Durch die Zerkleinerung wurde ein vollständiger Aufschluss der Steinwolle, die lediglich formschlüssig und ohne Verklebungen mit dem Ziegel verbunden war, erreicht. Die Sortieranalysen der groben Fraktionen ergaben, dass sich die Steinwolle in der Fraktion 32/48 mm anreicherte. Trotzdem blieben in allen Fraktionen < 32 mm erhebliche Anteile an Steinwolle zurück. Die Trennung des aufgeschlossenen Gemischs wurde großtechnisch mittels Windsichter untersucht, wobei nur Körnungen > 8 mm gesichtet werden können. Parallel kam im Labormaßstab die Schwimm-Sink-Sortierung an Körnungen > 4 mm zum Einsatz.

Mit beiden Sortiermethoden konnten aufgrund der großen Dichteunterschiede (Ziegel 1,27 – 1,54 g/cm³, Steinwolle 0,57 – 0,77 g/cm³) gute Trennergebnisse erzielt werden. Das Schwergut bestand ausschließlich aus Ziegelpartikeln. Das Leichtgut der Windsichtung enthielt infolge der sehr feinkornreichen Zerkleinerung durch den Prallbrecher neben der abgetrennten Steinwolle einen nicht zu vernachlässigenden Anteil feiner Ziegelpartikel. Dagegen lag im Leichtgut der Schwimm-Sink-Sortierung nahezu sortenreine Steinwolle vor.

Die Anlagenkonfiguration Backenbrecher – Sichter erzeugte ein gröberes Brechprodukt, was den „sichtbaren" Anteil erhöhte. Die abgetrennte Steinwolle war ziegelfrei. Die Ziegelkörnungen wiesen eine sehr plattige Kornform auf, was in Abhängigkeit der vorgesehenen Verwendung eine Nachzerkleinerung erforderlich machen kann.

Einhergehend mit der rasanten Entwicklung der Computertechnik und den Fortschritten im Bereich der Sensorik ist seit Mitte der 1980er Jahre die Entwicklung sensorgestützter Sortierverfahren zu beobachten. In der Abfallaufbereitung begann die Einführung derartiger Verfahren mit der Sortierung von Altglas mittels sogenannter Rinnenmaschinen. Seither wurde die Anwendung kontinuierlich ausgebaut. In jüngerer Zeit kommen in der Kreislaufwirtschaft Bandmaschinen zum Einsatz, die mit Sensoren unterschiedlichster Art ausgerüstet sind, um den Sortierprozess exakter, schneller und preisgünstiger zu gestalten. Bei aller Unterschiedlichkeit der technischen Ausführungen bestehen die sensorgestützten Sortiermaschinen immer aus den im Folgenden genannten Hauptbaugruppen:

- Beschleunigungsband, auf dem das zu trennende Material vereinzelt am Sensor vorbeigeführt wird
- Sensor mit Signalgeber und Detektor
- Computer zur schnellen Verarbeitung der durch den Sensor empfangenen Informationen
- Drucklufteinheit zum Ausschleusen identifizierter Partikel

Im Bereich der Bauschuttsortierung beschäftigen sich eine Vielzahl aktueller Forschungsprojekte mit der sensorbasierten Sortierung. Verfahren für die Abtrennung von Gips und zur Erzeugung sortenreiner Fraktionen der einzelnen Wandbaustoffarten wurden dabei behandelt. Mehrfach konnte nachgewiesen werden, dass eine Trennung von Mauerwerkbruch nach Baustoffarten mit diesen Verfahren möglich ist [15], [16], [17].

Bei einer sensorgestützten Sortierung lässt sich sortenreines Ziegelmaterial auf zwei Wegen zurückgewinnen:

- Negativ-Sortierung: Die Fremdstoffe werden aus dem Hauptmaterial ausgetragen. Ein Beispiel hierfür ist die Abtrennung von Gipsputzen, die durch eine Nahinfrarot-Kamera erkannt werden.
- Positiv-Sortierung: Ziegelscherben werden gezielt aus dem Gemenge ausgetragen, um eine möglichst sortenreine Ziegelfraktion zu erreichen. Hierfür ist eine Farbsortierung gut geeignet.

Eigene Untersuchungen zeigten, dass durch eine Negativ-Sortierung mittels Nahinfrarot-Kamera (Spektralbereich von 1.200 nm bis 2.100 nm) aufgeschlossene Gipsputzpartikel abtrennen lassen (Abb. 11). Obwohl das Materialgemenge einen Feuchtegehalt von 15,7 Masse-% aufwies, konnten 4,6 Masse-% Gipsputz von insgesamt 5,1 Masse-% erkannt und ausgetragen werden. Es verblieben weniger als 0,5 Masse-% Gipsputz in den Ziegelkörnungen.

Abb. 11: Sortiertes Ziegel-Gips-Gemisch: mittels Druckluft ausgetragene Gipspartikel und „Beifang“ (links), sortenreine Ziegelkörnung (rechts) [18]

Im ausgetragenen Materialstrom gehen Ziegelpartikel „verloren“, da sie infolge eines unzureichenden Aufschlusses anhaftenden Gipsputz aufweisen oder weil sie als „Beifang“ durch die Drucklufteinheit fälschlicherweise angeblasen werden. Die Rückgewinnung lag bei 92 Masse-% des aufgegebenen Ziegelmaterialstroms. Eine Alternative ist die Farberkennung, wie sei derzeit bereits von einigen Baustoff-Recyclern angewandt wird. Eine Kombination aus beiden Technologien ist denkbar und derzeit Forschungsgegenstand.

Literatur

[1] français, norme. NF P 18-513: *Additions pour béton hydraulique Métakaolin Spécifications et critères de conformité.* AFNOR, 2012

[2] Ferraz, E. et al.: *Pozzolanic activity of metakaolins by the French standard of the modified Chapelle test: A direct methodology.* Acta Geodynamica et Geomaterialia, Bd. No. 3 (179), Vol. 12/2015

[3] Wienerberger AG: Geschäftsbericht und Jahresabschluss 2005, Wien

[4] Vogt, S.: *Vorteile und Randbedingungen des Schnellbrandes von Ziegeln.* Teil 1–3, Zi Ziegelindustrie International, Heft 5 und 6/2017, Heft 1/2018

[5] KELLER HCW GmbH: *"Enviro Ofen" mit unserem neuen Gegenlaufofen in die richtige Richtung.* www.keller.de. Enviro kiln.pdf. [Online] [Zitat vom: 05.06.2018.]

[6] IAB Weimar gGmbH. EuroNorm Projekt: *Untersuchung der Potenziale einer hydrothermalen Ofenatmosphäre zur Reduzierung der Brenntemperatur und der CO_2-Emissionen beim keramischen Brand.* VF 150003, Weimar, 2018

[7] Walter, B.; Tesar, M.: *Porosierungsmittel in der österreichischen Ziegelindustrie – Herkunft und Einsatz.* Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Abteilung VI/3. Wien, 2009. Report. http://www.umweltbundesamt.at. REP-0244

[8] GEOLYTH Mineral Technologie GmbH. www.geolyth.at. [Online] [Zitat vom: 06.06.2018.]

[9] Schlagmann Poroton: *POROTON-WDF Außendämmung*. [Online] www.schlagmann.de. [Zitat vom: 06.06.2018.]

[10] Materialprüfanstalt für das Bauwesen (MPA BS): *Untersuchungsbericht Nr. 4137/188/13*

[11] Redbloc-Elemente GmbH. www.redbloc-elemente.de. [Online] [Zitat vom: 06.06.2018.]

[12] Hesky, D.: *"MetaTon" – Anwendungspotenziale thermisch aktivierter Tonrohstoffe*. Fachvortrag zum IAB-Baustoff-FORUM ZIEGEL 01.03.2018. IAB Weimar gGmbH, Weimar, 2018

[13] Bundesverband Baustoffe – Steine und Erden e. V.: *Die Nachfrage nach Primär- und Sekundärrohstoffen der Steine-und-Erden-Industrie bis 2015 in Deutschland.* Berlin, 03/2016

[14] BGR - Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe: *Deutschland – Rohstoffsituation 2016*. Hannover, 2017

[15] Angulo, S. C. et al.: *Optical sorting of ceramic material from mixed construction and demolition waste aggregates.* Ambiente Construido. 13 (2) S. 61-73, 06/2013

[16] Linß, E.; Ludwig, H.-M. und Anding, K.: *Study of the identification of aggregates of construction and demolition waste by using object recognition methods.* 3rd International Symposium on Life-Cycle Civil Engineering, IALCCE 2012, Vienna, Austria. 2012

[17] Landmann, M. et al.: *Chemical-mineralogical sorting of mineral construction and demolition wastes for a better recovery.* 1st International Conference on Minerals in the Circular Economy, Espoo, Finnland, 28.11.2014

[18] Landmann, M.; Döring, I. und Palzer, U.: *Sensorgestützte Sortierung zur Herstellung von Recycling-Beton.* Fachvortrag BetonTage Ulm, 2015

Ansprechpartner:

Dr.-Ing. Ulrich Palzer u.palzer@iab-weimar.de
IAB Weimar gGmbH
Über der Nonnenwiese 1
99428 Weimar

Dr.-Ing. Stefan Vogt

Verspricht der Gegenlaufofen ein Energiewunder?

1. Einleitung

Der Gegenlaufofen wurde nach Recherchen von Böger [2] bereits am 1. Mai 1880 von Carl Emmel unter dem Deutschen Reichspatent Nr. 13604 patentiert. Der erste vom Verfasser gefundene Hinweis für ein ausländisches Patent stammt von Conrad Dressler vom 1.Juli 1924 [3] über einen Doppel-Tunnelofen mit gegenläufiger Bewegungsrichtung beider Wagenzüge (Abb. 1). Ob einer dieser Öfen realisiert wurde, ist nicht bekannt.

Abb. 1: Zeichnung aus der Patentschrift von Conrad Dressler über einen Doppeltunnelofen aus dem Jahr 1924 [3]

Abb. 2: Kerabedarf-Elektro-Gegenlauftunnelofen in Nieder-Ullersdorf 1938 (aus [2])

In den 30iger und 40iger Jahren des 20. Jahrhunderts wurden dann von den Firmen Riedhammer, Kerabedarf und Siemens-Schuckert mehrere, teilweise auch elektrisch beheizte, Gegenlauföfen zum Brand von Porzellan sowie Elektro- und Sanitärkeramik errichtet und anscheinend auch längere Zeit betrieben (Abb. 2). Anders als in Abb. 1 dargestellt, waren in diesen Öfen die Brennzonen beider Kanäle durch eine geschlossene Mittelwand getrennt. Daneben gibt es eine mindestens 25 weitere in- und ausländischer Patente, welche sich mit der Verbesserung der Gegenlauföfen befassen [2]. Nach diesen Anfangsjahren wurde vom Ing.-Büro Riedel erst 1979 [4] wieder ein Gegenlaufofen im Ziegelwerk Pulverholz in Schleswig gebaut. Die nebeneinander angeordneten Wagenzüge waren dabei baulich komplett durch eine Mittelwand getrennt, jedoch strömungstechnisch durch oben und unten in der Trennwand angeordnete Öffnungen miteinander verbunden (Abb. 3). Die Wärmeübertragung sollte dabei aufgrund der Untersuchungen von Jeschar [4, 6, 24] gezielt durch freie Konvektionsströmungen aufgrund von Temperaturunterschieden zwischen den beiden Brennkanälen erfolgen. Die Anfangsschwierigkeiten des mit BMFT-Mitteln geförderten Prototyps wurden bis 1985, vor allem durch den zusätzlichen Einsatz von Ventilatoren und Abdichtungsmaßnahmen an der Ofendecke, beseitigt [4]. Vorher strömten heiße Ofenabgase an beiden Enden der offenen Ofenein- und -ausfahrten heraus. Der Ofen hatte eine Abgasabsaugung ausschließlich in der Brennzone und einen Energieverbrauch von 1528 kJ/kg (=365 kcal/kg) für Trocknen

und Brennen [6]. Für den später gebauten Gegenlaufofen bei der Ziegelei Jöns wird ein Energieverbrauch von 1432 kJ/kg (=342 kcal/kg) für Trocknen und Brennen angegeben [7]. Ein weiteres Nachfolgeprojekt war der Neubau eines Gegenlaufofens in der Ziegelei Grechwitz im Jahre 1994. Die Betriebsweise dieses Ofens wurde vom IZF Essen eingehend untersucht [9]. Dieser Ofen saugte das Abgas aus der Vorwärm- und Brennzone ab und hatte nach Optimierungsmaßnahmen einen spezifischen Wärmeenergieverbrauch von 1192 kJ/kg (=285 kcal/kg) nur für das Brennen. In [8] wird für diesen Ofen ein Wärmeenergieverbrauch von 1461 kJ/kg (=349 kcal/kg) für Trocknen und Brennen angegeben. Die in der Praxis an Riedel-Gegenlauföfen erreichten Energieverbräuche zeigen somit bisher keine besonders niedrigen Werte. Vielmehr bewegen sie sich im üblichen Rahmen von konventionellen Tunnelöfen. Theoretisch sollte der Gegenlaufofen jedoch deutlich niedrigere Abgasverluste und damit auch geringere Wärmeenergieverbräuche ermöglichen. Aus diesem Grund gab es in den letzten Jahren weitere Veröffentlichungen und Aktivitäten von Forschungsinstituten sowie Anlagenbaufirmen [12-18] zum Thema Gegenlaufofen.

Abb. 3: Querschnitt durch einen Gegenlaufofen mit perforierter Trennwand

Abb. 4: Gegenlaufofen mit Ventilatoren zur Zwangsumwälzung

Zur Verbesserung des Betriebsergebnisses wird nun der Einsatz von Ventilatoren zur Zwangsumwälzung [14, 15] (Abb. 4) oder auch ein Besatzscheiben-Gegenlaufofen [12, 16, 17, 18] (Abb. 11) vorgeschlagen. Es werden theoretische Minderverbräuche gegenüber konventionellen Tunnelöfen von 30 bis 60% angegeben. Im Folgenden werden mögliche Ursachen für die derzeitige Diskrepanz zwischen den theoretischen und praktisch erreichten Energieverbräuchen aufgezeigt. Daneben werden auch die Vor- und Nachteile der verschiedenen Varianten von Gegenlauföfen diskutiert.

2. Die theoretischen Vorzüge des Gegenlaufofens

Warum verbraucht der Gegenlaufofen theoretisch weniger Wärmeenergie als ein Tunnelofen? Im Tunnelofen muss zur ausreichenden Wärmeübertragung der sich gegeneinander bewegende Gas- und Ziegel-Massenstrom (Abb. 5) zumindest ein Verhältnis von 1,0 haben. Damit beträgt das sogenannte Luft-/Ziegel-Verhältnis (im weiteren L/Z-Verhältnis) im Abgas eines Tunnelofens ebenfalls mindestens 1,0. Beim Gegenlaufofen wird zum Wärmeaustausch zwischen beiden Brennkanälen ein geringerer Gasstrom als im Tunnelofen benötigt, weil in den beiden Kanälen jeweils nur die Hälfte des gesamten Ziegelmassenstroms im Ofen gegeneinander bewegt wird. Dadurch wird auch nur ein Gasmassenstrom mit einem L/Z-Verhältnis von 0,5 zur Wärmeübertragung benötigt. Auf Grund dessen lassen sich im Gegenlaufofen niedrigere Abgasmengen erwarten. Das L/Z-Verhältnis des Abgases im Gegenlaufofen

ist jedoch nicht vom Umwälzvolumenstrom zwischen den beiden Kanälen, sondern ausschließlich vom spezifischen Brennstoffeinsatz E_{BST} am Ofen und dem spezifischen Energieeintrag durch die organischen Porosierungsstoffe und Rohstoffbestandteile E_{ORG} abhängig. Die dem Prozess über die Brenner- und Falschluft zugeführte Frischluft übernimmt die Aufgabe des Sauerstoffträgers für die Verbrennungsreaktionen im Ofen und verlässt letztlich als Abgas den Prozess. Der zwischen den beiden Brennkanälen zirkulierende Umwälzvolumenstrom kann je nach benötigtem Wärmeübergang, wie der mögliche Einbau von Umwälzkreisen zeigt, ganz unterschiedliche Werte annehmen, ohne dass er den eigentlichen Abgasstrom nennenswert beeinflusst.

Abb. 5: Temperaturverläufe der sich gegeneinander bewegenden Gas- und Ziegelströme in einem Tunnelofen

Abb. 6: Notwendiges Luft-/Ziegel-Verhältnis des Abgases eines Gegenlaufofens in Abhängigkeit von dessen Energieverlusten (Annahme Erdgas H mit λ=1,0 gestrichelte Linie, λ=1,25 durchgezogene Linie)

Wenn der spezifische Brennstoffverbrauch und der spezifische Energieeintrag durch die organischen Massebestandteile aus einer Energiebilanz (Abb. 8) vorliegen, lässt sich das notwendige L/Z-Verhältnis des Abgases L/Z_{RG} im Gegenlaufofen aus den Brennstoffkenngrößen, wie dem Heizwert H_U in kJ pro kg Brennstoff und der dazugehörigen spezifischen feuchten Rauchgasmasse R_F in kg Rauchgas pro kg Brennstoff, ableiten:

$$L/Z_{RG} = \frac{E_{BST} + E_{ORG}}{H_U} \cdot R_F \qquad (1)$$

In der Gleichung (1) werden vereinfachend die Glühverluste durch die Entwässerung der Tonminerale oder die Zersetzung von Karbonaten vernachlässigt. Abb. 6 zeigt das benötigte L/Z-Verhältnis im Abgas bei Verwendung von Erdgas H in Abhängigkeit von den spezifischen Energieeinträgen durch den Brennstoff und die organischen Massebestandteile. Das Verhältnis der spezifischen feuchten Rauchgasmasse R_F zum Heizwert H_U beträgt für Erdgas, Holz sowie Braun- und Steinkohle etwa 0,00038 kg Rauchgas pro eingesetztem kJ. Nur bei sehr feuchtem Papierschlamm liegt das Verhältnis bei einem deutlich höheren Wert von 0,00049 kg Rauchgas pro eingesetztem kJ. Damit lässt sich Gleichung (1) als Näherungsgleichung vereinfachen zu:

$$L/Z_{RG} \approx 0{,}00038 * (E_{BST} + E_{ORG}) \qquad (2)$$

Die in [1] aufgeführten 44 Tunnelöfen zur Hintermauerziegelherstellung weisen nach Messungen für den Brennstoffverbrauch zuzüglich der Rohstoffreaktionen eine Spanne von 942 bis 2188 kJ/kg Brenngut auf. Wird in einem ersten Schritt davon

ausgegangen, dass die Brennstoffverbräuche und organischen Massebestandteile des Gegenlaufofens ähnlich denen der Tunnelöfen sind, bewegt sich nach Gleichung (1) das theoretisch minimal notwendige L/Z-Verhältnis im zusammengeführten Abgas beider Kanäle eines Gegenlaufofens zwischen 0,36 und 0,83. Jedoch wird in Gleichung (1) ein Luftfaktor λ für die Verbrennung von 1,0 angenommen. Damit liegt der Sauerstoffgehalt im Abgas des Ofens bei 0 %. In der Praxis sollte der Sauerstoffgehalt im Ofen für einen oxidierenden Brand jedoch etwa 4,0 Vol.-% nicht unterschreiten. Deswegen muss das notwendige L/Z-Verhältnis im Abgas etwa 25 % höher, also bei λ=1,25, angesetzt werden. Das reale notwendige L/Z-Verhältnis im zusammengeführten Abgas beider Kanäle eines Gegenlaufofens bewegt sich damit zwischen 0,45 und 1,04.
Der mittlere Wert der spezifischen Abgasverluste E_{RG} der 44 gemessenen Tunnelöfen zur Hintermauerziegelherstellung [1] beträgt 410 kJ/kg Brenngut und der mittlere Wert des L/Z-Verhältnisses im Abgas liegt bei 3,14. Gegenüber dem Abgasmittelwert der Tunnelöfen liegt das theoretisch benötigte L/Z-Verhältnis des Gegenlaufofens damit deutlich niedriger. Jedoch erfolgt die Abgasabsaugung in den Gegenlauföfen gegenüber dem Tunnelofen bisher meistens direkt in der Brennzone bei sehr hohen Temperaturen. Der Focus wurde bisher weniger auf diesen Sachverhalt, als auf die zu erwartenden niedrigen L/Z-Verhältnisse im Abgas gerichtet. Die Abgasabsaugung in der Brennzone erfolgt zum einen mit dem Ziel der ofeninternen Nachverbrennung von Schwelgasen [8], ist zum anderen aber auch verfahrensbedingt. Eine Abgasabsaugung zu Beginn der jeweiligen Vorwärmzone, wie sie im Tunnelofen üblich ist, wird dadurch eingeschränkt, dass bei den bisher gebauten Riedel-Gegenlauföfen auf der anderen Seite des direkt verbundenen Kühlzonenkanals die Schiebeluft eingeblasen oder Kühlluft über offene Ofenausfahrten angesaugt wird und so ein direkter Kurzschluss zwischen Abgasabsaugung und Schiebelufteinblasung/Kühlluftansaugung entstehen würde. Eine Abgasabsaugung kann damit praktisch erst ab etwa 500°C erfolgen. Abb. 7 aus [9] verdeutlicht diese Aussage an Hand der im optimierten Zustand an den verschiedenen Ausrüstungen am Gegenlaufofen gemessenen Massenströme und Temperaturen.

Abb. 7: Massenströme und Temperaturen nach Messungen zum Lufthaushalt am Gegenlaufofen in Grechwitz [9] (optimierter Zustand)

3. Eigenheiten des Gegenlaufofens

Trotz dieser zunächst theoretisch positiven Aussichten, müssen noch einige Besonderheiten der bisher gebauten Gegenlauföfen angemerkt werden, welche eine Verschlechterung der Regelbarkeit, der zu erwartenden Brennqualität, des Energieverbrauches sowie des Schadstoffausstoßes gegenüber konventionellen Tunnelöfen hervorrufen. Dazu gehören folgende Punkte:

- Der Hauptwärmeübergangsmechanismus in den bisher realisierten Riedel-Gegenlauföfen sind freie Konvektionsströmungen. Die freie Konvektion ermöglicht jedoch nur vergleichsweise geringe Wärmeübergänge [7, 19]. Der Gegenlaufofen eignet sich also – beim Fehlen von zusätzlichen Umwälzventilatoren [12, 14, 15] - nicht für den Schnellbrand. Wie in [1] gezeigt wurde, ist die erreichte Brennzeit und damit die Höhe der Wärmeübertragung ein direktes Maß für die Effektivität eines Ofens.
- Die Temperaturführung in der Kühlzone des einen Kanals ist eng mit dem Aufheizverlauf des anderen Kanals verbunden. Aufheiz- und Kühlzone sind darum für beide Kanäle annähernd gleich lang. Durch den vergleichsweise schlechten Wärmeübergang und die enge Kopplung von Aufheiz- und Kühlzone engt sich die Einstellmöglichkeit einer qualitätsgerechten Brennkurve für beide Kanäle stark ein. Dies ist ein gravierendes Manko des Gegenlaufofens.
- Die beiden Brennkanäle werden dadurch deutlich länger als sie optimal sein müssten, da die langsam zu durchfahrenden kritischen Temperaturanstiege in einem Kanal auch zu Verzögerungen im anderen Kanal führen. Die Brennzeit betrug in Grechwitz 67 h und ist damit zwei bis vier Mal länger als für Hintermauerziegel üblich. Dadurch sind die Isolationsverluste des Gegenlaufofens und die Baukosten mindestens doppelt so hoch wie bei einem herkömmlichen Tunnelofen gleicher Leistung.
- Größere Rohstoffreaktionen durch den Ausbrand von Porosierungsstoffen in der Vorwärmzone des einen Kanals schlagen sich direkt in Form höherer Ausfahrtemperaturen im angrenzenden Kühlzonenkanal nieder. Dadurch steigen die Ausfahrverluste der Ziegel und Ofenwagen. Der Gegenlaufofen ist dadurch gegenüber dem Tunnelofen stärker in der möglichen Zumischung von Ausbrennstoffen beschränkt. Dieser Umstand engt den Spielraum für die Produktion von Hintermauerziegeln ein.
- Bei Rohstoffen mit geringem Sinterintervall (Vormauerziegel/Klinker, Dachziegel) ist vor allem beim reduzierenden Brand die notwendige Homogenität der Besatztemperaturen und Brennraumatmosphäre zwischen beiden Brennzonen im Gegenlaufofen schwierig herzustellen. Dieses Qualitätsproblem tritt auch bei Tunnelöfen auf, wenn die gleichen Produkte in mehreren Öfen gebrannt werden müssen.
- Da der Gegenlaufofen besonders niedrige Abgasverluste aufweist, wenn er nahe dem Umschlag von reduzierender zu oxidierender Atmosphäre betrieben wird, neigt der Gegenlaufofen bei einer ungenügenden Sauerstoffregelung im Ofen zu Farbumschlägen am Brenngut.
- In allen Ofenzonen beider Kanäle werden im übrigen Rauchgase bewegt. Auch aus diesem Grund dürfte sich der Gegenlaufofen für glasierte und engobierte Produkte wie Dachziegel und Vormauerziegel/Klinker nur eingeschränkt eignen.
- Verbunden mit der Abgasabsaugung vorwiegend aus der Brennzone werden Schadstoffe, wie Fluorwasserstoff sowie Schwefel- und Chlorverbindungen, nicht mehr direkt in den Besatz während des Brennprozesses eingebunden. Wenn diese Abgase, wie bisher an den Gegenlauföfen realisiert, zur Trocknung verwendet

werden, wird die Installation eines Abgaswärmetauschers zwingend notwendig. Andernfalls ist die Arbeitssicherheit von Personal im Trockner nicht mehr gewährleistet und die Korrosion im Trockner wird stark gefördert.

- Ferner ist beim Gegenlaufofen ein erhöhter Aufwand an Transporteinrichtungen (Ofenwagen, Gleise und Schubeinrichtungen) notwendig.

4. Energiebilanz des Riedel-Gegenlaufofens in Grechwitz

Insgesamt fallen damit einige Schatten auf das Bild des Gegenlaufofens. Ein Vergleich der Energiebilanzen des Gegenlaufofens in Grechwitz mit einem Tunnelofen vertieft die Feststellungen aus Punkt 3 noch einmal. Die Bilanzein- und -ausgänge des Gegenlaufofens in Grechwitz im optimierten Zustand sind in einem Sankey-Diagramm in Abb. 8 dargestellt. Die Energiebilanz für den Gegenlaufofen wurde nach den in [9] und Abb. 7 angegebenen Werten auf die in [20] geschilderte Methodik angepasst.

Abb. 8: Energiebilanz des Gegenlaufofens mit freier Konvektion (Grechwitz)

Abb. 9: Energiebilanz eines Tunnelofens für die Hintermauerziegelherstellung

Mit Abb. 9 wird die Energiebilanz des Gegenlaufofens einem sowohl in der Leistung als auch im Brennstoffverbrauch sowie im Anteil der Ausbrennstoffe ähnlichen Tunnelofen zum Brand von Hintermauerziegeln gegenübergestellt. Die Brennzeit in dem Tunnelofen betrug, anstatt der 67,0 h im Gegenlaufofen, lediglich 14,5 h. Der Unterschied in der Brennzeit rührt vor allem von dem guten Wärmeübergang durch die effiziente Ausnutzung der erzwungenen Konvektion im diesem Tunnelofen her [1]. Im Vergleich der beiden Energiebilanzen liefert der Tunnelofen 771 kJ/kg an sauberer Heißluft zum Trockner, der Gegenlaufofen dagegen nur 242 kJ/kg. Die nur annähernd saubere Abwärme des Gegenlaufofens kommt dabei aus den Absaughauben oberhalb der Ofenein- und –ausfahrten, dem Unterwagenbereich sowie der integrierten Wandkühlung des Ofens in Grechwitz (Abb. 7). Der Tunnelofen liefert damit drei Mal so

viel Nutzwärme wie der Gegenlaufofen. Die Abgasverluste des Gegenlaufofens sind mit 517 kJ/kg etwa doppelt so hoch wie beim Tunnelofen mit 230 kJ/kg. Der Tunnelofen hat bei einem L/Z-Verhältnis von 1,8 eine Abgastemperatur von 148°C. Das L/Z-Verhältnis im Abgas des Gegenlaufofens setzt sich aus L/Z=0,28 mit ca. 510°C aus den beiden Vorwärmzonen und L/Z=0,39 mit ca. 1000°C aus den Brennzonen zusammen. Das L/Z-Verhältnis des Abgases beträgt damit in Summe nur L/Z=0,67 allerdings mit der mittlere Abgastemperatur von 792°C. Da verfahrensbedingt größere Kühlluftmengen, wie sie im herkömmlichen Tunnelofen realisiert werden können, im Gegenlaufofen nicht möglich sind (siehe Punkt 2) und überdies Temperaturunterschiede zwischen beiden Kanälen von 100 bis 300 K herrschen, weist der Gegenlaufofen nach den Messungen [9] mittlere Ausfahrtemperaturen des Besatzes von über 200°C aus. Üblich in Tunnelöfen sind Temperaturen um 60°C. Daneben sind zur Förderung der Querkonvektionsströmungen die Ofenwagenaufbauten durch zusätzliche Aufbauten schwerer als normalerweise. Dadurch weist der Gegenlaufofen gegenüber den Tunnelöfen deutlich erhöhte Ausfahrverluste für den Besatz und die Ofenwagen inclusive der Brennhilfsmittel auf. Wenn nur die ausschließlich für den Ofenbetrieb benötigten Aufwendungen, wie Abgas-, Isolations- und Ausfahrverluste, betrachtet werden, braucht der Gegenlaufofen zur Deckung seiner Verluste 950 kJ/kg und der Tunnelofen nur 402 kJ/kg. Der Gegenlaufofen zwingt damit zu einem mehr als doppelt so hohen Energieeinsatz. Nur durch die Nutzung von schadstoffbelasteten Abgasen zur Trocknung erreicht der Gegenlaufofen im Verbund mit dem Trockner anscheinend die Verbrauchswerte von Ziegelwerken mit Tunnelöfen. Aus der Praxis der sehr wenigen mit Abgas betriebenen Trockner sind jedoch starke Korrosionen und damit laufend hohe Aufwendungen für den Erhalt der metallischen Bauteile und Formlingsträger im Trockner bekannt. Das Werk in Grechwitz ist letztlich auch aus diesem Grund geschlossen worden [2].

5. Gegenlaufofen mit Zwangsumwälzung

Für eine Weiterentwicklung des Gegenlaufofens ist der Übergang auf eine Zwangsumwälzung mit Hilfe von zusätzlichen Umwälzventilatoren (Abb. 4) ein anscheinend logischer Weg [14, 15]. Dadurch wird der Wärmeübergang erhöht und folglich die erforderliche Brennzeit gesenkt. Dementsprechend können die spezifischen Isolationsverluste und die Ausfahrverluste der Ziegel und Wagen, die Verluste durch die Unterwagenkühlung sowie den Brennhilfsmitteln gesenkt werden. Selbst Strömungsbedingungen wie beim Schnellbrand lassen sich mit den Umwälzkreisen im Besatzquerschnitt realisieren. Neben der Erhöhung des Wärmeüberganges können die Umwälzkreise ansonsten weitere Funktionen übernehmen. Der große Vorteil des Gegenlaufofens mit Zwangsumwälzung liegt in seiner wesentlich kürzeren Brennzeit. Gegenüber dem Gegenlaufofen mit freier Konvektion sinken dadurch die Kosten für den Baukörper und die Ofenwagen sowie den Brennstoffverbrauch stark. Jedoch müssen in den Ofen wenigstens 10 bis 20 Umwälzkreise integriert werden, welche nicht unbedeutende Investitions-, Betriebs- und Wartungskosten verursachen.

Der Gegenlaufofen mit freier Konvektion in Grechwitz hat bei einer gemessenen Ventilatorleistung von 37,6 kW einen vergleichsweise geringen spezifischen Stromverbrauch von etwa 3,3 kWh/t gebrannter Ware. Moderne Tunnelöfen sollen einen spezifischen Stromverbrauch von 8 kWh/t nicht überschreiten. Bei der in Grechwitz verwendeten Brennkanallänge von 80,8 m und einer Brennkanalbreite von 3,3 m für den Gegenlaufofen ergibt sich eine zu durchströmende Fläche von 267 m^2 je Brennkanal. Selbst wenn für diesen freien Querschnitt nur eine Strömungsgeschwindigkeit von 1 m/s angenommen wird, muss insgesamt ein Volumenstrom von 961.100 m^3/h umgewälzt werden. Die dazu installierte

Gesamtleistung der Umwälzventilatoren wird sich wenigstens zwischen 110 und 150 kW bewegen. Bei der Installation von zusätzlichen Umwälzkreisen [14, 15] erreicht der spezifische Stromverbrauch des Gegenlaufofens mit Zwangsumwälzung so mit etwa 15 kWh/t fast doppelt so hohe Werte wie ein moderner Tunnelofen. Bei Annahme der Leistungsdaten des Gegenlaufofens in Grechwitz würden dabei die Kosten für den Stromverbrauch etwa dreimal höher als die Brennstoffkosten sein. Auf die ungenügende Wirtschaftlichkeit des Gegenlaufofens mit Zwangsumwälzung wurde schon in [10] hingewiesen.

6. Besatzscheiben-Gegenlaufofen nach Rieger

Es gibt noch weitere angedachte und umgesetzte Modifikationen von Gegenlauföfen. Einer davon ist der Besatzscheiben-Gegenlaufofen. Dieser wurde erstmals 2003 von Rieger in [12] näher erläutert. Bei diesem Einkanal-Ofen werden nicht mehr zwei, sondern mehrere geradzahlige, Wagenzüge mit Besatz gegeneinander bewegt (Abb. 10). Die vergleichsweise dünnen Besatzscheiben ermöglichen dabei vor allem in der Brennzone durch die Gas- und Festkörperstrahlung einen direkten Wärmeaustausch zwischen den wärmeren und kälteren Besatzpartien.

Abb. 10: Besatzscheiben-Gegenlaufofen von Rieger [12]

Bei Temperaturen unterhalb von 600°C lässt die Wärmeübertragung durch Strahlung stark nach und für einen ausreichenden Wärmeaustausch durch Konvektion müssen wiederum Umwälzkreise eingesetzt werden [12, 16, 17, 18]. Der in [12] skizzierte Ofen verfügt interessanterweise nur über eine kombinierte Vorwärm- und Kühlzone sowie eine Brennzone. Dies wird durch eine Umgruppierung und Rückführung der Ofenwagen direkt in der Brennzone ermöglicht. Dieser Ofen wurde nicht realisiert.
Erst im Jahr 2014 wurde ein Besatzscheiben-Gegenlaufofen als verkürzte Versuchsanlage betrieben [17, 18]. Gegenüber dem Gegenlaufofen mit Zwangsumwälzung ergibt sich als Vorteil, dass durch den direkten Wärmeübergang zwischen den kalten und warmen Besatzscheiben geringere Stromverbräuche zur Umwälzung benötigt werden. Der effektive Wärmeübergang war jedoch im Versuchsofen an Dachziegeln deutlich niedriger als in einem konventionellen Tunnelofen. Die Brennzeiten lagen im Versuchs-Gegenlaufofen bei 25,8 h während sie in herkömmlichen Tunnelofen oft nur 10 h betragen [18]. Dadurch arbeitet dieser Ofen vor allem in Hinsicht der Isolations- und Ausfahrverluste uneffektiver als ein Schnellbrandofen [1]. Des Weiteren benötigt er auch gegenüber einem herkömmlichen Tunnelofen deutlich höhere Investitionen. Obendrein treten durch die vielen benötigten Tunnelofenwagen große Undichtigkeiten zum Unterwagenbereich auf. Den Undichtigkeiten kann durch eine Wasserdichtung oder Unterwagendruckregelung

begegnet werden. Jedoch erscheint auch die getrennte Manipulation der Wagen und des Ziegelbesatzes in- und außerhalb des Ofens als kompliziert.

7. Gegenlauftunnelofen nach Helmhold

Eine weitere Art des Gegenlaufofens, bei dem die Probleme mit einem ungenügenden Wärmeübergang oder einem erhöhten Stromverbrauch durch die notwendigen Umwälzkreise sowie der Eingeschränktheit der Brennkurvenführung nicht auftreten, ist der Gegenlauftunnelofen. Dieser Gegenlauftunnelofen wurde von 1980 bis 1982 als Forschungsprojekt der Ziegelwerke Halle in der Ziegelei Harzgerode unter maßgeblicher Regie von J. Helmhold realisiert [5]. Bei diesem Ofentyp sind die beiden Brennkanäle nicht mehr über die gesamte Ofenlänge miteinander verbunden, sondern es gibt nur zwei direkte Verbindungen zwischen beiden Brennkanälen jeweils am Anfang und Ende der Aufheiz- und Kühlzone. An diesen Übergängen werden im heißen Bereich des Ofens die Gase aus der Kühlzone des einen Kanals in die Vorwärmzone des anderen Kanals und im kalten Bereich des Ofens von der Vorwärmzone zur Kühlzone überführt (Abb. 11).

Abb. 11: Strömungsführung im Helmhold-Gegenlauftunnelofen

Dieser Gegenlaufofentyp umgeht fast alle negativen Eigenschaften der bisher erläuterten Gegenlauföfen. Die Gasströmungen werden in den Vorwärm- und Kühlzonen beider Kanäle wie im Tunnelofen im Gegenstrom zum Besatz bewegt. Das Abgas kann in diesem Ofen zur Energieeinsparung sowohl am Anfang der jeweiligen Vorwärmzonen entnommen werden, aber genauso auch aus der Brennzone oder jedem anderen beliebigen Punkt abgesaugt werden. Damit besteht je nach Zielstellung die Möglichkeit, ofenintern Schwelgase nach zu verbrennen bzw. auch schädliche Schwefel-, Chlor- und Fluorverbindungen zum großen Teil wieder in der Vorwärmzone in den Ziegeln einzubinden.
Der Gegenlauftunnelofen nach Helmhold ermöglicht durch den getrennten Aufheiz- und Abkühlverlauf in den Kanälen geringere Abgas- und Ausfahrverluste als in den anderen Typen von Gegenlauföfen. Zur notwendigen Brennkurvenkorrektur dürfen jedoch keine zusätzlichen Schiebeluft- oder Schnellkühllufteinblasungen wie im Tunnelofen verwendet werden, da sonst wieder größere Kühlluftmengen abgesaugt werden müssen und der spezifische Energieverbrauch des Ofens steigt. Als bessere Lösung stellt sich hier der Einsatz von Bypässen [21] oder Längsumwälzkreisen zur partiellen Absenkung der Aufheiz- und Abkühlgradienten im Quarzsprungbereich in den Vorwärm- und Kühlzonen dar, welche zu keinem Energiemehrverbrauch führen.
Bei dieser Variante des Gegenlaufofens sind also die geringsten Wärmeenergieverbräuche von allen Gegenlauföfen überhaupt zu erwarten. Beim Brand von Hintermauerziegeln mit einer Reaktionsenthalpie von 500 kJ/kg Brenngut werden die Ofenverluste, unter den oben getroffenen Annahmen, etwa bei 318 kJ/kg

Brenngut liegen. Bei Rohmaterialen ohne Rohstoffreaktionen könnten die Ofenverluste, welche sich aus Abgas-, Ausfahr- und Isolationsverlusten zusammen setzen, beim Helmhold-Gegenlauftunnelofen sogar auf etwa 250 kJ/kg Brenngut sinken (Tabelle 1). Allerdings ergibt sich dieser Idealfall in der Praxis nicht, wie im Folgenden erläutert wird, und Gegenlauföfen werden nicht die niedrigen Ofenverluste von Schnellbrand-Tunnelöfen erreichen [1].
Der Gegenlaufofen kann in einer optimierten Ausführung seine Stärken eigentlich nur bei Rohmaterialien ohne Rohstoffreaktionen ausspielen. Bei allen tonmineralhaltigen Massen muss aber mit einer wärmeverbrauchenden Reaktion für die Tonmineralumwandlung und den Austrieb des Restwassers nach der Trocknung von etwa 250 bis 350 kJ/kg Brenngut gerechnet werden [22]. Daneben weisen alle Ziegelmassen lagerstättenbedingt natürliche organische Bestandteile auf, welche in der Regel einen Bereich von 0,2 bis 2,8 Masse-% überstreichen. Die organischen Bestandteile verursachen so eine wärmeabgebende Reaktion von 37 bis 555 kJ/kg Brenngut [20]. Hintermauerziegelmassen beinhalten außerdem noch größere Gehalte an Karbonaten und Porosierungsstoffen, welche zusätzlich weitere große Reaktionsenthalpien aufweisen können.

Ofentyp	L/Z-Verhältnis Abgas	Abgastemperatur in °C	Ofenverluste in kJ/kg
Riedel-Gegenlaufofen mit freier Konvektion [7] (Grechwitz)	0,67	792	950
Riedel-Gegenlaufofen mit freier Konvektion (optimiert)	0,41	500	673
Konventioneller Tunnelofen	1,8	148	402
Gegenlaufofen mit Zwangsumwälzung	0,28	500	391
Helmhold-Gegenlaufofen (mit Rohstoffreaktionen)	0,14	180	318
Schnellbrand-Tunnelofen [1]	1,2	130	282
Helmhold-Gegenlaufofen (ideal, ohne Rohstoffreaktionen)	0,11	150	250

Tab. 1: Ofenverluste für verschiedene Typen von Gegenlauf- und Tunnelöfen beim Brand von porosierten Hintermauerziegeln

Der Gegenlauftunnelofen nach Helmhold hat als einziger Gegenlaufofen das theoretische Potential, weniger Energie als ein Schnellbrand-Tunnelofen zu verbrauchen, kann es aber in der Praxis wegen der beim keramischen Brand ablaufenden Stoffumwandlungen nicht umsetzen. Mit diesem Wissen kann eine andere

Sichtweise auf den Gegenlaufofen gewonnen werden und zur Feststellung führen, dass ein so großer anlagen-, verfahrens- und regelungstechnischer Aufwand zur Energieeinsparung, wie er bei den Gegenlauföfen allgemein betrieben wird, nur die Kosten des Ziegelbrandes erhöhen, ohne einen größeren Nutzen als ein Schnellbrand-Tunnelofen zu bringen. Der Gegenlauftunnelofen in Harzgerode wurde 1992 durch einen Tunnelofen ersetzt, weil er nicht die erhofften Brennqualitäten und deutlichen Energieeinsparungen erbrachte. Dies ist jedoch zum großen Teil auf die ungenügende ausrüstungstechnische Umsetzung unter den schwierigen Bedingungen in der DDR zurück zu führen [2].

8. Zusammenfassung

Das Hauptmanko des Gegenlaufofens ist die, mit der Kopplung von 2 Brennkanälen verbundene, ungenügende Steuerungsmöglichkeit der Brennkurve. Daraus erwächst die Gefahr von Qualitätsmängeln zu deren Vermeidung deutlich verlängerte Brennzeiten angewendet werden müssen. Weiter sind in allen Ofenzonen der Gegenlauföfen Abgase vorhanden, welche zu erhöhten Abgasemissionen führen und unter Umständen nicht den Brand von empfindlichen engobierten oder glasierten Dachziegeln oder Klinker/Verblendern zulassen. Gegenlauföfen werden mit dem Ziel eines möglichst niedrigen Energieverbrauchs entwickelt. Doch je niedriger der Energieverbrauch der Öfen werden soll, umso weniger Porosierungsstoffe und organische Bestandteile dürfen die im Ofen zu brennenden Hintermauerziegelmassen aufweisen. Damit schränkt sich auch die Verwendungsfähigkeit des Gegenlaufofens für den Brand von Hintermauerziegeln ein.
Insgesamt ergibt sich eine ambivalente Analyse der verschiedenen Varianten des Gegenlaufofens. Die vorwiegende Nutzung der freien Konvektionsströmungen zur Wärmeübertragung im Riedel-Gegenlaufofen führt zu etwa 2 bis 4mal längeren Brennzeiten als in Tunnelöfen und damit zu einem in mehreren Punkten uneffektiven Ofenbetrieb. Allein der Stromverbrauch des Riedel-Gegenlaufofens ist vergleichsweise gering.
Die anscheinend logische Konsequenz zur Verminderung der Mängel des Riedel-Gegenlaufofens ist die Zwangsumwälzung der Ofenatmosphäre mit Umwälzkreisen. Diese führt trotz kürzerer Brennzeiten jedoch leider zu einem unakzeptablen hohen Stromverbrauch. Für die Umgehung der hohen Umwälzströme bei einem gleichzeitig verbesserten Wärmeübergang bietet sich der Besatzscheiben-Gegenlaufofen nach Rieger an. Jedoch weist dieser Ofen große Undichtigkeiten zum Unterwagenbereich und eine komplizierte Schubsteuerung auf.
Als einziger Gegenlaufofen, der die Brennzeiten von Tunnelöfen erreicht, sowie eine Reihe weiterer Nachteile der erwähnten Gegenlauföfen umgeht, stellt sich der Gegenlauftunnelofen nach Helmhold dar. Dieser Ofen erreicht jedoch nur unter praktisch unrealistischen Bedingungen niedrigere Ofenverluste als ein Schnellbrand-Tunnelofen. Auch er benötigt einen umfangreicheren Maschinenaufwand sowie Wagenpark und erfordert eine kompliziertere Betriebsweise. Derzeit ist von den in den letzten 40 Jahren gebauten 6 Gegenlauföfen nur noch einer in Betrieb [23].

Literatur

[1] Vogt, S.: Vorteile und Randbedingungen des Schnellbrandes von Ziegeln, Zi-International 69(2017) H.5, S. 32-41

[2] Böger, H.-H.: dem Verfasser freundlicherweise zur Verfügung gestellte Auszüge aus dem unveröffentlichten Manuskript „…und wohl gerate jeder Brand“

[3] http://patentimages.storage.googleapis.com/pages/US1499354-0.png

[4] Riedel, R.: Ein Jahr Gegenlaufbetrieb – Praktische Erfahrungen mit dem Gegenlaufofen, Sprechsaal 114(1981) H.1, S.8-15

[5] Helmhold, H.; Böger, H.-H.; Temel, E.: Gegenlauftunnelofen in Harzgerode - Wirkungsweise, Erfahrungen und Erkenntnisse, baustoffindustrie (1984)H.5, S.148-150

[6] Riedel, R.; Jeschar, R; Wagner, R.: Der Gegenlaufofen-Funktionsprinzip-Entwicklung-Aufbau-Ergebnisse, Zi-International 37(1985) H.9, S. 517-524

[7] Riedel, R.: Sieben Jahre praktische Erfahrung mit dem Gegenlaufofen, Zi-International 39(1987) H.1, S. 22-23

[8] Riedel, R.: Ausbrennstoffe-Schwelgase-Gegenlauföfen, Keramische Zeitschrift 46(1994) H.3, S. 165–167

[9] Rimpel, E.: Ziegelbrand im Gegenlaufofen, Zi-Jahrbuch 1995, S.38-58, Bauverlag Wiesbaden und Berlin

[10] Riedel, R.: Der Durchströmungsbrand von baukeramischen Produkten, Keramische Zeitschrift 53(2001) H.4, S.288-295

[11] Junge, K.: Energiebedarf zur Ziegelherstellung, Zi-International 54(2002) H.4

[12] Rieger, W.: Technologische Maßnahmen zur Förderung der Nachhaltigkeit des Trocknungs- und Brennprozesses in der Ziegelindustrie, Zi-International 55(2003) H.12, S.32-36

[13] Grahl, S.: Professur für Verbrennung, Wärme- und Stoffübertragung - Projekt „Gegenlaufofen“, TU Dresden 2009 unter https://tu-dresden/die_tu_dresden/fakultaet_maschinenwesen/ifvu/evt/Forschung/Projekt_Gegenlaufofen

[14] Meng, P. et. al.: Der Solid-Solid-Rekuperator-Tunnelofen zum energieeffizienten Brennen von Vormauer- und Dachziegeln, Zi-Jahrbuch 2012, S.89-100, Bauverlag Gütersloh

[15] Specht, E. et. al.: Solid-Solid-Rekuperator-Tunnelofen mit Zwangskonvektion zur Erhöhung der Energieeffizienz, Zi-International 63(2011) H.1-2, S. 10-21

[16] http://www.keller.de/de/maschinen-anlagen/oefen/enviro-ofen-ein-gegenlaufofen.htm#8

[17] Hohes Energiesparpotenzial mit dem neuen Enviro-Ofenprojekt, Zi-International 66(2014) H.8, S. 32-35

[18] https://www.dbu.de/OPAC/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-31094.pdf

[19] Vogt, S.; Nover, K.: Zur Anwendung von Computermodellen für die Auslegung und Optimierung von grobkeramischen Tunnelöfen, Zi-Jahrbuch 1992, Bauverlag Wiesbaden und Berlin

[20] Vogt, S.: Zur Erstellung von Energiebilanzen in Ziegelwerken, Zi-International 64(2012) Teil1: H.9, S. 12-27; Teil 2: H.10, S. 22-30, Teil 3: H.11, S. 41-47

[21] Vogt, S.: Zur Rolle des Wärmeverbundes im Ziegelwerk, Zi-International 61(2009) H.9, S. 23-37

[22] Krieg, P.; Freyburg, S.; Ratzenberger, H.: Bestimmung der Reaktionswärme von grobkeramischen Rohstoffen, Baustoffindustrie (1980) H.3, S.21-25

[23] http://www.zi-online.info/de/artikel/zi_Man_braucht_Geduld_die_24-jaehrige_Erfolgsgeschichte_des_Gegenlaufofens_im_2431672.html

[24] Eggers, R.; Jeschar, R.; Scholz, R.: Untersuchungen über die Strömungsverteilung und den konvektiven Wärmeübergang in Muffelöfen unter besonderer Berücksichtigung von Querströmungen, gas wärme international 25(1976) H.5, S. 260-266

Ansprechpartner

Dr.-Ing. Stefan Vogt
Robert Thomas Metall- und Elektrowerke GmbH&Co.KG
Hellerstraße 6
57290 Neunkirchen

s-vogt@rotho.de

Matschei, T., Baquerizo, L.

New findings on the constitution of the AFt phase in Portland Cement

1 Introduction and principal structural features of the AFt phase

AFt (Al_2O_3-Fe_2O_3-tri) phases are a typical hydration product of cement based binder systems. AFt phases belong mineralogically to the ettringite group of minerals with a general formula $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6 \cdot 12H_2O]_2 \cdot X_3 \cdot nH_2O$, where X equals an exchangeable doubly charged anion or rather infrequently, two formula units of a singly charged anion. The term AFt was introduced by Smolczyk [1] to describe the ettringite-type hydration product of Portland and slag blended cements, due to minor compositional differences to the natural mineral ettringite, ideally $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$. It is generally agreed that the AFt phase, which is formed in the early hydration of most Portland cements, has a chemical composition which is close to ettringite, although the existence of AFt solid solutions has been described [2][3][4][5][6]

Structurally AFt is close to ettringite and has a hexagonal prismatic column-channel structure. The columns (Fig. 1 a)) have a composition as $[Ca_6(Al,Fe)(OH)_{12} \cdot 24H_2O]^{6+}$. They run parallel to the c-axis of the prisms and are composed of (Al,Fe)(OH)6 octahedra alternating with triangular groups of edge-sharing CaO_8 polyhedra, with which they share common OH- groups. The channels $[3(SO_4) \cdot 2H_2O]^{6-}$ surround the columns and contain sulfate and the so called zeolitic water (Fig 1 b)) , which can be relatively easy removed upon drying without causing significant structural changes [7]. Hence as an individual solid phase, ettringite ideally contains 32 H_2O molecules, from which 30 are fixed in the columns and 2 H_2O of zeolitic water more loosely bound in the channels. There are some reports in the literature that suggest that ettringite may contain up to 6 moles of interchannel water.

Fig. 1: Crystal structure of ettringite. (a) part of a column (A=Al, C = Ca, H = O of an OH group, W = O of an H_2O molecule; (b) projection of the structure according Moore and Taylor [8] on (0001) (columns (big circles) channels (small circles) and unit cell (rhomboid) are indicated).

2 Thermodynamic modelling and status of the database development

Accompanying thermodynamic calculations were done with GEMS-PSI. GEMS-PSI is a geochemical code enabling calculation of equilibrium chemistry in heterogeneous systems by minimizing the free energy of an iso-chemical system. For a good modelling outcome a self-consistent harmonized thermodynamic database needs to be applied. For cement hydrates the databases, cemdata07 and cemdata14, and recently cemdata18 were developed (www.empa.ch/cemdata/) [10][11][12]. These databases contain standard state properties of cement hydrates which were implemented in the code GEMS-PSI. This paper represents a novel sensitivity study on the stability of AFt phases as compiled in cemdata18 [12]. Appropriate comparisons to selected experiments are given in the text.

3 Impact of carbonate substitution in AFt on the performance of Portland limestone cements

Beside sulfate, different anions, X, have been reported to be bound into the ettringite structure. In this study we will focus mainly on carbonate-sulfate displacements and its theoretical consequences for the performance of hydrating cements. In an early study Carlson and Berman synthesised a carbonate analogue of ettringite (tricarboaluminate, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$) using a sucrose solution and stoichiometric amounts of CaO, NaAlO2 and NH4HCO3. However tricarboaluminate could not be synthesised in the absence of sucrose; the formation of monocarboaluminate was observed instead. Hence it seems to be unlikely that tricarboaluminate will appear as a hydration product of Portland cement. Nevertheless Pöllmann [2] as well as Barnett [3] showed that up to 2/3 of the original sulfate in the ettringite structure could be replaced by carbonate in sugar free syntheses. As shown by Matschei and Glasser [6] and discussed later in this paper a substitution of sulfate by carbonate especially at lower temperatures may lead to significant changes in the phase distribution of hardened Portland limestone cements. Additionally Giebson [14] reported the existence of a sulfate-free ettringite in potassium-formate rich environments. EDX analyses also indicated here a significant substitution of sulfate by either organic or inorganic carbon.

Möschner et al.[15] obtained solubility data of iron containing AFt phases so called Fe-ettringite. They showed that at 20°C this phase could be successfully synthesised in a pH-range from ~11.8 to ~13.2. In contrast to Al-ettringite, which forms very fast, Fe-ettringite however needed roughly 180d to reach a steady state in the precipitation and dissolution experiments. Later Möschner et al. [5] showed that Al- and Fe-ettringite form an incomplete solid solution $Ca_6[Al_{1-x}Fe_x(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ with a miscibility gap at x between 0.4 and 0.7. Unfortunately there are currently no experimental and thermodynamic data available on a coupled Al/Fe and SO_4/CO_3 substitution. Hence in cemdata2018 we treat AFt as 2 different non-ideal solid solution couples for Al/Fe-SO4 AFt based on the data by Möschner et al. [5] and Al-SO_4/CO_3-AFt based on the data by Matschei et al.[10] shown in Fig. 2.

Fig. 2: Comparison of calculated (lines) and mean experimental (markers) solubilities for the SO4-AFt and CO3-AFt solid solution series at 25°C (Note that the calculation is restricted to calcite saturated conditions, except in the preparation of the SO4-AFt end member)

As shown in Fig. 3 a) the maximum theoretical carbonate replacement in AFt is a function of temperature and increases significantly at temperatures < 20°C. A first experimental evidence based on mineralogical analyses of mixtures of initially C_3A, $CaSO_4$, $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ and water after 5 weeks storage at 5 and 25°C showed that calcite was fully consumed at 5°C whereas a significant fraction of calcite remained unreacted at 25°C. Since at the same time the amount of chemical bound water as well as the XRD reflections of ettringite increased, we concluded that a significant fraction of the original sulfate in AFt must have been replaced by CO_3. A more detailed explanation is given in [6].

Fig. 3: a) Calculated maximum carbonate substitution in AFt as a function of temperature; the AFt phase is equilibrated with excess calcite, monocarboaluminate, portlandite b) Differences in XRD pattern of mixtures of C_3A, $CaSO_4$, $CaCO_3$ and $Ca(OH)_2$ (SO_3/Al_2O_3=1.5; CO_2/Al_2O_3=0.85) after 5 weeks reaction with water stored at 5°C and 25°C

To enable a conclusion for real cement systems we used GEMS [9] and applied the recently updated cemdata2018 database [12] to model the temperature dependent mineralogy changes of Portland limestone cements. As base for comparison we used some of the data by Chowaniec [16] to recalculate the effect carbon substitution on real cements.

Fig. 4: Calculated volumetric phase assemblages and related porosity changes of hydrated Portland limestone cement (incl. 10% calcite) as function of temperature

Chowaniec [16] used a lab cement composed of 86.2 wt.-% Portland clinker, 10 wt.-% limestone (calcite) and 3.8 wt.-% gypsum at a w/c ratio of 0,40. For the composition of the clinker please see [16]. In the absence of temperature dependent reactivity data we compared the cement at an overall degree of hydration (DOH) of 82% measured by calorimetry at 28d at 20°C (DOH_{C3S} ~ 90%; DOH_{C3A} ~100%; DOH_{C4AF}~50% and DOH_{C2S}~50%).

As shown in Fig. 4 by comparing the phase evolution as function of temperature, we see that the theoretical total porosity of the hydrated cement paste decreases significantly with dropping temperatures. This effect can be mainly attributed to better spacefilling following a carbonate substitution in the original AFt phase, whose volume increases at lower temperatures.

Finally a comparison with the unpublished XRD data by Chowaniec [17] confirms this trend. Based on Rietveld analyses of 28d hydrated paste of the tested cement composition a decrease of the C axis dimension of the ettringite unit cell was found with

decreasing temperatures (see Fig. 5). According to earlier studies by Poellmann and Barnett this is a clear indication of an increased carbonate substitution in the AFt phase by lower the service temperature of the hydrated cement paste. According to earlier studies by Poellmann [2] and Barnett [3] this is a clear indication of an increased carbonate substitution in the AFt phase by lower the service temperature of the hydrated cement paste.

Fig. 5: Variation of SO4-AFt lattice parameters by Rietveld refinement as function of temperature

The above results are further supported by recent studies by Bentz et al. [18] who showed that the amount of reacted calcite in Portland limestone cements was higher at 10°C then at 23°C while at the same time an increase of the ettringite content was found.

4 The thermal stability of AFt phases and the influence of limestone

Thermally AFt may well be stable up to temperatures of above ~100°C, provided that water saturation, a relatively low liquid/solid ratio as well as an excess of calcium sulfate or at least a molar solid SO_3/Al_2O_3 ratio of 3 are maintained. Our calculations based on cemdata18 [12] show that in an open system at constant pressure of 1bar pure SO_4-AFt is predicted to decompose at ~96°C to a mixture of monosulfoaluminate with different water contents (14H_2O up to 107°C and 12H_2O up to 117°C) and anhydrite. At 118°C monosulfoaluminate is predicted to decompose to anhydrite and hydrogarnet will be formed (see Fig. 6 a)).

Under hydrothermal conditions Hall et al. [19] showed that SO_4-ettringite will decompose to monosulfoaluminate and bassanite at temperatures above 114°C. In Fig. 6 b) we recalculated the experiments by Hall et al. [19]. By supressing a potential formation of anhydrite we found similar results: at ~110°C AFt (pressure ~1.4 bar) decomposes to monosulfoaluminate (14H_2O) and gypsum which is a transition phase and will further decompose to hemihydrate (HH) at ~130°C.

a) open system; 1bar pressure

b) hydrothermal conditions (closed)

Fig. 6: Self restrained Thermal stability of initially 100g SO4-AFt equilibrated in 10g water under a) open conditions at 1bar total pressure and b) under closed hydrothermal conditions

In practice however real cements have SO_3/Al_2O_3 ratios << 3, otherwise dimensional stability problems due to internal sulfate attack would occur, due to the continuous formation of AFt and the resulting crystallisation pressure in the hardened cement stone. As a consequence beside ettringite also AFm phases (either monosulfoaluminate or carboaluminate phases in presence of calcite) occur in hydrated cement paste. For more detailed information on phase relations, please see Matschei et al.[20].

Fig. 7: Calculated volumetric phase assemblages of hydrated Portland limestone cement (incl. 10% calcite) and its influence on sulfate concentration of the aq. phase as function of temperature

The interaction between AFm-phases has also strong implications on the thermal stability of AFt. As shown in Fig. 7 for the same cement composition as used in the previously discussed thesis by Chowaniec [16], monocarboaluminate is only stable up to ~48°C. At higher temperatures and in presence of AFt it will convert to monosulfoaluminate, which leads to an increase in porosity as shown in Fig. 7. Hence if a calcite blended cement initially hydrates at elevated temperatures >> 50°C monosulfoaluminate should form, which should later transform to ettringite and monocarboaluminate if stored at temperatures <48°C.

Own lab-tests on a synthetic cement analogue consisting of 65 wt.-% C_3S, 16 wt.-% C_3A, 5.4 wt.-% calcium sulfate, 1.85 wt.-% K_2SO_4 and 11% calcite stored at different temperatures confirmed the above calculations.

Fig. 8: XRD-pattern showing the influence of temperature on phase assemblages after 90d hydration of a Portland cement analogue composition (w/c = 0.5) at 25°C, 50°C and 85°C

As shown in Fig. 8 after 90d at 25°C we observe the phase assemblage monocarbo-aluminate and AFt. However already at 50°C monocarboaluminate and ettringite were not observed anymore and monosulfoaluminate and calcite have been observed instead. At 85°C the reflections of monosulfoaluminate decreased and siliceous hydrogarnet formed in the hydrated cement paste between 2 and 90d of hydration at 85°C. In the absence of limestone (not shown) the formation of monosulfaluminate has been observed at all temperatures.

The role of siliceous hydrogarnet in these phase transformations, which may be relevant for processes such as delayed ettringite formation etc. remains unclear. Based on our current modelling approach (as used before) we assume that the iron is bound in a siliceous hydrogarnet solid solution (see scenario b) Fig. 9). This means however that

part of the ettringite is stabilised even at temperatures above 80°C which is in disagreement with the experimental data. On the other hand if we supress the formation of siliceous hydrogarnet, we should form only monosulfoaluminate at higher temperatures (see scenario a) Fig. 9, which is also not in agreement with the experiments at high temperatures, as we have seen decreasing reflections of monosulfoaluminate at 85°C.

Hence an additional mechanism needs to be considered to model the high temperature behaviour of hydrating cements, namely the adsorption of sulfate to C-S-H. Several studies [21][22] etc. report a significant sorption of sulfate into C-S-H. In Fig xx scenario c) we considered a significant fraction of the sulfate sorbed onto C-S-H according to experimental data given by Barbarulo [22]. This leads to redistribution of sulfate. Especially at high temperatures the sulfate concentration in the pore solution increases significantly which leads to a sulfate is adsorbed on C-S-H, the amount of hydrogarnet significantly increases and only a fraction of ettringite remains. Based on the comparison between modelled and experimental data open questions concerning phase assemblages at elevated temperatures remain. Especially the relationship monosulfoaluminate vs. hydrogarnet and the role of sulfate sorption into C-S-H needs further study.

Fig. 9: Phase assemblages of hydrated Portland limestone cement (composition from Chowaniec incl. 10% calcite) at 80°C according to different model scenarios a -c

5 The impact of relative humidity on the stability of AFt

AFt phases (especially SO4-AFt) are relatively sensitive to dry conditions at higher temperatures. Zhou and Glasser [23] showed that at low water vapour pressures ettringite may decompose to so called meta-ettringite, which can be structurally considered as a new phase that forms at high temperatures and low humidities. Based

on those findings Zhou and Glasser [23] gave recommendations for a safe use of ettringite based systems in dependence of the service temperature and the relative humidity conditions. Today, the definition of a safe-to-use zone for AFt gained even more importance, since binders containing high amounts of ye'elimite are entering the market, which often rely on AFt as structural binding material.

In our recent study a new approach was used to study the decomposition and recrystallization of ettringite as function of RH (P_{H2O}) and temperature using the multi-method approach described by Baquerizo et al. [24], which includes the use of X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), sorption calorimetry and sorption balance measurements. With this methodology the decomposition and reformation of ettringite can be assessed in detail and the thermodynamic properties associated with these changes could be quantified. For further experimental details we refer the readers to our publications [24][25][26].

The results obtained by sorption balance and sorption calorimetry are shown in Fig. 10. As observed, during desorption, from 100% to approximately 5% RH at 25 °C there is no major change on water content nor lattice parameters (the latter confirmed by XRD). Only about 2 moles of water are lost in the course of drying, while the sample remained crystalline. However below ~ 3% RH the sample starts to dehydrate rapidly to reach a minimum water content n ~ 9 H2O at approximately 0% RH. The long-range order of the ettringite structure is lost, which is confirmed by the absence of reflections and X-ray amorphous metaettringite is observed. During rehydration the sample absorbs small amounts of water up to approximately 65% RH, remaining XRD-amorphous. Above 65% RH ettringite absorbs large amounts of water to reach first 30 H2O and finally 32 H2O, with related increase in crystallinity as evidenced by XRD.

Fig. 10: Sorption balance, sorption calorimetry and XRD results on synthetic SO_4-AFt. Note: The sample used with the two techniques was not the same

As observed in the water sorption measurements (Fig.10) there is a considerable hysteresis between the critical RH to decompose ettringite to metaettringite and the critical RH needed to reverse this reaction, i.e. to reform ettringite from metaettringite at isothermal conditions. Thermodynamically this is difficult to handle, as in a perfectly reversible reaction, decomposition and reformation should take place at the point where the free energies of the two adjacent hydrates (ettringite and metaettringite) are equal, i.e. at the same RH at every temperature. Here we chose the approach to estimate the true thermodynamic equilibrium by approaching the theoretical point of zero hysteresis, which was calculated for the SO_4-AFt – metaettringite couple at 135°C. Based on that and the known enthalpy measurements from sorption calorimetry, the true thermodynamic equilibrium between metaettringite and SO_4-AFt can be described and practically a safe zone for the application of SO_4-AFt based binder systems was derived. Thermodynamically SO_4-AFt is stable at >18% RH at 25°C. The theoretical stability zone can be extended as function of temperature and RH as described in Fig. 11.

Fig. 11: Stability of ettringite as function of temperature and RH, showing the theoretical zero hysteresis curve and the recommended area of performance

Based on the thermodynamic calculations there should be only a minor risk of thermo-hygral decomposition of ettringite-based binders on most locations of our planet. Weather conditions (average maximum temperature and average lowest RH observed in the hottest month) in different locations are represented by points in Fig. 2. As observed, most of the populated places are within the recommended area of performance, and only the extreme locations lie outside. Nevertheless due to radiation effects, etc. the concrete surface temperatures in European climates may also reach up to 60°C and higher which may impose a greater risk of ettringite decomposition.

6 Conclusions:

The importance of AFt based binding materials e.g. based on CSA or BYF cements may significantly increase in the future. Therefore knowledge of the stability of this phase is key for a safe use of these binders. Our work has shown that thermodynamic modelling is very helpful in order to assess these stability limits. The recently updated cemdata18 database contains new data concerning ionic substitutions within the AFt structure as function of temperature as well as a novel dataset that allows the prediction of water activity dependent phase transformations. In summary of this thermodynamic sensitivity study we can conclude.

- The constitution of Ettringite is strongly dependent on temperature and water activity
- At low temperatures <10°C a substitution of sulfate by carbonate is likely under calcite saturated conditions, which may lead to a better water binding capacity of AFt-containing binders
- Hydrothermally SO4-AFt is stable up to >>100°C. However depending on the chemical composition of the binder especially with respect to the limestone content and the SO3-Al2O3 ratio it is likely that phase transformations affecting the AFt content occur in limestone blended cements already at ≥50°C.
- Once formed at high water activities AFt is thermodynamically stable until low water activities. This means that ettringite-based systems would show rather high volume stability in most of the populated locations in the world.
- Additional work is needed to understand the AFt-AFm-hydrogarnet phase relations at higher temperatures especially in presence of C-S-H

7 References

[1] Smolczyk H.G.: The ettringite phases in blastfurnace cement. Zement-Kalk-Gips, 1961, 14, No. 7, 277-284

[2] Pöllmann, H.; Kuzel, H.J.; Wenda, R.: Solid solution of ettringites part I: incorporation of OH− and CO32- in 3CaO.A12O3.32H2O. Cement and Concrete Research, 1990, 20, 941-947

[3] Barnett, S.J.; Adam, C.D.; Jackson, A.R.W.: An XRPD profile fitting investigation of the solid solution between ettringite, $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}$•$26H_2O$, and carbonate ettringite, $Ca_6Al_2(CO_3)_3(OH)_{12}$•$26H_2O$. Cement and Concrete Research, 2001, 31, 13-17

[4] Barnett, S.J.; Macphee, D.E.; Lachowski, E.E; Crammond, N.J.: XRD, EDX and IR analysis of solid solutions between thaumasite and ettringite. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32, 719-730

[5] Möschner, G.; Lothenbach, B.; Winnefeld, F.; Ulrich, A.; Figi, R.; Kretzschmar, R.: Solid solution between Al-ettringite and Fe-ettringite ($Ca_6[Al_{1-x}Fe_x(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$). *Cement and Concrete Research*, 2009, 39, 482-489

[6] Matschei, T.; Glasser, F.P.: Temperature dependence, 0 to 40°C, of the mineralogy of Portland cement paste in the presence of calcium carbonate, Cement and Concrete Research, 40, 2010, 763 - 777

[7] Renaudin, G; Filinchuk, .; Neubauer, J.; Goetz-Neunhoeffer F.: A comparative structural study of wet and dried ettringite, *Cement and Concrete Research,* 2010, 40, 370-375

[8] Moore, A.E.; Taylor, H.F.W.: Crystal structure of ettringite. Acta Crystallografica, 1970, B26, 386-393
[9] Kulik, D.; Berner, U.; Curti, E.: Modelling chemical equilibrium partitioning with the GEMS-PSI code. PSI Scientific Report 2003, Vol. IV, 109-122, http://gems.web.psi.ch.
[10] Matschei, T.; Lothenbach, B.; Glasser, F.P.: Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al2O3-SiO2-CaSO4-CaCO3-H2O. Cement and Concrete Research, 37, (2007), 1379-1410
[11] Lothenbach, B.; Matschei, T.; Möschner, G.; Glasser, F.P.: Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. Cement and Concrete Research, (2008), 38, 1-18
[12] Lothenbach, B.; Kulik, D.; Matschei, T.; Balonis, M.; Baquerizo, L.; Dilnesa, B.Z.; Miron, G.D.; Myers, R.: Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials; Accepted by Cement and Concrete Research, 2018
[13] Carlson, E.T.; Berman, H.A.: Some observations on the calcium aluminate carbonate hydrates. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1960, 64, 333-341
[14] Giebson C.: Die Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Beton für Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen unter Einwirkung alkalihaltiger Enteisungsmittel, PhD Thesis, Bauhaus University Weimar, 2013
[15] Möschner, G.; Lothenbach, B.; Rose, J..; Ulrich, A.; Figi, R.; Kretzschmar, R.: Solubility of Fe–ettringite (Ca6[Fe(OH)6]2(SO4)3·26H2O). Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72, 1-18
[16] Chowaniec O.: Limestone addition in cement. PhD thesis, EPFL Lausanne, 2012
[17] Chowaniec O.: *personal communication* , 2012
[18] Bentz, D.; Stutzman; P.; Zunino, F.: Low-Temperature Curing Strength Enhancement in Cement-Based Materials Containing Limestone Powder. Materials and Structures, 2017, 50,
[19] Hall, C; Barnes, P.; Billimore, A.D.; Jupe, A.C.; Turillas, X.: Thermal decomposition of ettringite Ca6[Al(OH)6]2(SO4)3•26H2O. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1996, 92, 2125 - 2129
[20] Matschei, T.; Lothenbach, B.; Glasser, F.P: The role of calcium carbonate in cement hydration. Cement and Concrete Research, 37, 2007, 551-558
[21] Matschei, T.; Skapa, R.; Lothenbach, B.; Glasser, F.P.: The distribution of sulfate in hydrated Portland cement paste, 12th International Conference on the Chemistry of Cements (ICCC), Montreal 2007
[22] Barbarulo, R.; Peycelon, H.; Prene, S.: Experimental study and modelling of sulfate sorption on calcium silicate hydrates. Annales de Chimie Science des Matériaux (Suppl.), 2003, 28, S5-S10
[23] Zhou, Q.; Glasser, F.P.: Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120°C. Cement and Concrete Research, 2001, 31, 1333-1339
[24] Baquerizo, L.G., Matschei, T., Scrivener, K.L., Saedipour, M., Thorell, A., Wadsö, L., Methods to determine hydration states of minerals and cement hydrates, Cement and Concrete Research 65 (2014) 85-95
[25] Baquerizo, L.G.; Matschei, T.; Scrivener, K.L.; Saedipour, M.; Thorell, A.; Wadsö, L.: Hydration states of AFm phases, Cement and. Concrete Research 73 (2015) 143-157
[26] Baquerizo, L.G.; Matschei, T.; Scrivener, K.L.: Impact of water vapor on the stability of ettringite, Cement and Concrete Research 79 (2016) 31-44

8 Authors

Prof. Dr. Thomas Matschei
HTW Dresden / University of Applied Sciences
Professur Betonbaustoffe/ Instandsetzung von Betonbauwerken
Friedrich List Platz 1
01069 Dresden

Dr. Luis Baquerizo
LafargeHolcim Research Center
955 rue du Montmurier, L'Isle d'Abeau, Parc des Chesnes,
38070 Saint-Quentin-Fallavier

Lesovik, V.S.

Geonik (Geomimetik) – theoretische Grundlage der Baustoffkunde

Die Evolution der Menschheit wird durch die Wechselbeziehung der organischen und anorganischen Welt, durch die Geschwindigkeit der Welterkentnisse, durch die Entwicklung der Wissenschaft und Technologien, durch die Entdeckung und Verwendung der objektiv bestehenden Gesetze und Gesetzmäßigkeiten bestimmt. Dies ist besonders aktuell in unserer Zeit, so zu sagen, in der Zeit der kritischen Etappe der Wechselbeziehungen von der organischen und anorganischen Welt.

Dank dem Eindringen der Möglichkeiten der vierten technologischen Wirtschaftsform wurde das Leben der Menschen wesentlich verbessert, die Arbeitsproduktivität bedeutend erhöht, das Design der Bewohnungsumwelt verändert, aber dabei wurde die Ökologie bedeutend verschlechtert, die Mehrheit von Parametern der negativen Einwirkung auf den Menschen vergrößert.

Die Realisierung der Möglichkeiten der fünften technologischen Wirtschaftform wird auf neuen Gesetzen und Gesetzmäßigkeiten der Elektronen- und Atomenergetik, Informationstechnologien, Ingenieur-, Bio- und Geotechnologien usw. beruhen. Ich meine, daß die Hauptaufgabe von Gelehrten aller Fachrichtungen auf dieser Etappe die Optimierung des Systems „Mensch – Material – Umwelt“ ist. Das ist das komplizierteste Problem, daß nur mit Hilfe der transdisziplinaren Untersuchungen, darunter auch Geonik (Geomimetik), gelöst werden kann.

Die Hauptrichtungen der Geonik, die zur Zeit betrachtet werden, sind die Optimierung des Systems „Mensch – Material – Umwelt“, Architekturgeonik, Erschließung und Bau der unterirdischen Räume, Probleme der Entwicklung (Existenz) der organischen und anorganischen Welt, Entwicklung von Algorithmen und Modellen der Erschaftung und Leitung von Objekten der anorganischen Welt, die Benutzung der Energetik von geologischen und kosmischen Prozessen, die Ausarbeitung der neuen Technologien der Gewinnung von Mineralien und Kompositionmaterialien. (Bild 1).

Optimierung des Systems „Mensch – Material – Umwelt“
Ausarbeitung der neuen Technologien der Gewinnung von Kompositen
Architekturgeonik
Geonikrichtungen
Die Benutzung der Energetik von geologischen und kosmischen Prozessen
Energieeinsparung
Die Erschließung und der Bau von unterirdischen Räumen
Die Ausarbeitung von Algorithmen und Modellen der Erschaffung und Leitung von Objekten der anorganischen Welt
Probleme der Entwicklung (Existenz) der organischen und anorganischen Welt

Bild 1. Geonikrichtungen

Aber bei der Erschaffung der Baustoffe können wir nicht die Qualität und Eigenschaften von Naturanalogen erzielen. Zum Beispiel, das Porenglas mit der Dichte 250-300 kg/m3 hat Festigkeitsgrenzen beim Drücken max. 1,5 MPa, und Porenbasalten, vulkanische Porengesteine mit derselben Dichte haben die Festigkeit um 5-6 Mal größer. Dasselbe kann man auch über Zellbeton der Hydroerhärtung sagen, oder z.B. Mauermörtel. Das ist eine solche anisotrope Textur, die völlig Streifengesteine nachahmt. Aber wenn die Mauer aus Silikatziegel die Festigkeitsgrenze auf Riß etwa 1 MPa hat, so haben die meisten festen Streifengesteine die Festigkeitsgrenze auf Riß bis 70 MPa. Gerade die Untersuchung der Mikrostruktur von Gesteinen gab uns die Möglichkeit, die Qualität von Analogbaustoffen bedeutend zu verbessern.
Für den Schutz des Menschen gegen negative Natur- und Technologeneinflüsse(Bild 2) brauchen wir neue Baustoffe, naturähnliche Technologien ihrer Produktion und eine neue Rohstoffbasis [1-5].

Einfluß von Natur- und Technoprozessen
Architektur und Design der Umwelt
Temperatur der Umwelt
CO_2-Konzetration
Negativ auf den Menschen wirkende Parameter
Tödliche und nichttödliche Waffen
Lärm
Koporistik

Bild 2. Negativ auf den Menschen wirkende Parametern.

In Rahmen der theoretischen Grundlagen der Geonik (Geomimetik) ist die Senkung der Energieintensität durch die Benutzung von geologischen und kosmochemischen Prozessen möglich, durch die Verwendung der energiesparenden Rohstoffe , die durch geologische und kosmochemische Prozesse speziell vorbereitet waren.

Es waren die Technologien für die Produktion einer breiten Auswahl von Kompositbindemitteln [6-8] (darunter von hydro- und frostbeständigen Gipsbindemitteln) vorgeschlagen, mit der Benutzung von neuen Rohstoffarten mit einer hohen inneren Freienergie. Zu diesen Rohstoffarten gehören Tongesteine des nichtvollendeten Stadiums von Prozessen der Mineralbildung und Zone der Sedimentgenese, effusive Gesteine mit amorpher und latentkristalliner Struktur, quarzenthaltende Gesteine des Grünschieferstadiums von Metamorphismus, für die Fehler des Kristallgitters, Einschlüsse des mineralbildenden Bodens, Gas-Lufteinschlüsse usw., sowie andere Arten des technogenen Rohstoffes typisch sind.

Die erhaltenen Baustoffkompositen übertreffen die traditionellen in Betriebskennziffern mit der Einsparung der Klinkerkomponente auf 50-70% und sind für den Bewohnraum des Menschen komfortabel.

Es wurde das Gesetz der Verwandtschaft von Strukturen für anisotrope Materialien formuliert, das die Projektierung von Schichtkompositen und Reparatursystemen auf der Nano-, Mikro- und Makroebene analog der Basismatrix voraussieht, was zur bedeutenden Erhöhung der Adhäsion und Dauerhaftigkeit von Materialien führt. Als Grundlage für die Formulierung des Gesetzes diente die Information, die bei der Untersuchung der Naturanalogen von anisotropen und isotropen Baukompositen erhalten war. (Bild 3).

Vorgeschagene Rißfestigkeiten

Bis 70 MPa

Bis 1 MPa

Schichtgesteine

Silikatziegel

Bild 3. Adhäsion in Abhängigkeit von der Natur der Muster

Es wurde festgestellt, daß die Gesteine, unabhängig von ihrer Genese (magmatische, metamorphe und sedimentäre), die Schichtstruktur haben , deren Schichte durch Mineralien vorgestellt sind, deren Deformationskennziffer und Wärmedehnungskoeffizient sich wesentlich voneinander unterscheiden, nicht nur unbeständig sind, sondern sie haben das Anisotropiekoeffizient 7-9 und mehr im Unterschied von Prototypen mit Anisotropiekoeffizient 2-3. Die Erhöhung der Rißfestigkeitsgrenze der Mauerwerks mit vorgeschlagenen Zusammensetzungen um 3-5 Mal wird durch die Mikrostruktur der Kontaktzone erklärt, z.B. des Keramikziegels und Mörtels (Bild 5

a)

Wandstoff

Стеновой материал

Mörtel

Раствор

б)

Керамический кирпич

Keramikziegel

Конт. зона

Kontaktzone

Mörtel auf der Basis von PZ

Раствор на основе ПЦ

Mauermörtel mit der Beachtung der Verwandtschaft von Strukturen

Der traditionelle Mauermörtel

Bild 5. Einfluß der Zusammensetzungen von Mauermörteln auf die Struktur der Kontaktzone.

Der entwickelte Mauermörtel und der Wandstoff sind praktisch Einmonolith, und in den Konstruktionen mit dem traditionellen Bindemittel ist deutlich die Zone des Kontaktes, die Schwachstelle von Mustern, zu sehen

Die Verwirklichung dieses Gesetzes erlaubt uns, den Kompositbaustoff zu schaffen, dessen alle Komponenten ähnliche deformative und Temperaturcharakteristiken haben. Der Einsatz dieses Gesetz gab die Möglichkeit, Restaurationsgemische, Putz-, Mauer- und Reparaturzusammensetzungen neuer Generation hinsichtlich jeder Art des Wandbaustoffes zu schaffen.

Es wurde die Theorie der technogenen Metasomatose in der Baustoffkunde vorgeschlagen. Das ist ein Stadium in der Evolution der Baustoffkunde, die durch die Anpassung des Komposits zu den sich bei dem Betrieb von Gebäuden und Bauobjekten verändernden Bedingungen charakterisiert wird.

Einer der Mechanismen der Technogenen Metasomatose ist der Gegensatz zwischen der Stoffzusammensetzung und Struktur der Baukompositen und den neuen thermodynamischen Bedingungen, in die sie während des Bauens und des Betriebs von Gebäuden und Bauobjekten geraten. Das sind die kompliziertesten Prozesse (Bild 6), die die Umkristallisation, Diffusion, Dehydratation, kristallchemische Umwandlungen, Transformation in der Kristallgittern des Minerals, Autogenese (Aussondern der Festphase und Lösungen) usw. einschliessen.

Autogenese (Aussondern der Festphase aus der Lösung)

Transformation in Kristallgittern der Mineralien

Kristallchemische Umwandlungen

Der komplizierteste Mechanismus der technogenen Metasomatose („Anpassung" des Komposits)

Umkristallisation

Dehydratation

Diffusion

Bild 6. Parameter der technogenen Metasomatose

Die Projektierung von Baukompositen mit der Beachtung der Theorie der technogenen Metasomatose in der Baustoffkunde gestattet das Voraussehen von Möglichkeiten der „Selbstsanierung" von Fehlern, die beim Betrieb von Gebäuden und Errichtungen entstehen, und die Erhaltung von den sogenannten „Intellektkompositen".

Das sind die Materialien, bei dessen Projektierung das System der Wechselbeziehungen mit der Umwelt zugrunde gelegt ist. Es gestattet ihnen, auf äußere Einflüsse durch die „Selbstsanierung" der entstandenen Fehler zu reagieren, und es beeinflusst positiv das Dreieck „Mensch – Material – Umwelt" .

Der vorgeschlagene Ansatz wurde auf Kompositbindemitteln auf der Grundlage von Tuff anprobiert, die die günstigsten Bedingungen auf den frühen Stadien der Strukturbildung und Erhärtung von Systemen schaffen. Das führt zur Senkung der Spannungen in dem erhärtenden Komposit und als Folge zur Senkung der Menge und Abmessungen von Mikrorissen, was technisch-ökonomische Effektivität der

Verwendung von Kompositbindemitteln auf der Tuff-Grundlage vorbestimmt, besonders unter den Bedingungen des trockenen und heißen Klimas. Es ist bekannt, daß der Vulkantuff ein heteroporiges Gestein ist. Der Porenraum dieses Gesteins ist seiner Form nach recht kompliziert und besteht aus der Kombination von Poren verschiedener Abmessungen. (Bild 7).

Das Wasser im Gestein befindet sich im komplizierten Zusammenwirken mit seinem Mineralgerüst. Die Grenzen und Korrelationen zwischen ihnen sind bedingt und verändern sich ständig: Dampf; chemisch und physisch gebundenes Wasser; freies und Gravitationswasser.

a *б*

Bild 7. Mikroaufnahmen der Oberfläche: a) des Vulkantuffs; b) des Tuffpulvers

In den Bedingungen des heißen Klimas, wenn der Mangel an der flüssigen Phase im Beton zu beobachten ist, werden die Tuffteilchen, die in den Bestand des Bindemittels eingehen, im Erhärtungsprozeß das gesparte Kapillarwasser abgeben. Dies führt zur Aktivierung von Prozessen der Strukturbildung und zur Synthese der dichteren homogenen Struktur von Materialien im Prozeß der Erhärtung und des Betriebs von Betonen.

Unter der Beachtung der theoretischen Grundlagen der Geonik wurde eine breite Nomenklatur von akustischen, wärmeisolierenden und konstruktionswärmeisolierenden Kompositen auf der Grundlage des Schaumglases entwickelt.

Es waren Materialien für 3-D additive Technologien im Bauwesen vorgeschlagen. Beispiele der additiven Technologien sind nicht selten in der Natur zu treffen. (Bild 8).

a b

Bild 8. Additive Technologien in der Natur und im Bauwesen

Additive Technologien oder die Technologien der schichtweisen Synthese sind heute eine der sich dynamisch entwickelnden Richtungen in der Wissenschaft. In der recht kurzen Zeit seit dem Erscheinen des 3D-Printers erlernten die Menschen das Drucken von Geschirr, Spielzeugen, Maschinen und sogar Menschenorganen und Geweben. Die Nomenklatur von Sachen, die mit der Hilfe des 3D-Printers gedruckt werden können, erweitert sich ständig.

Die Arbeiten an der Entwicklung der Einrichtung für 3D-additive Technologien werden in vielen Ländern der Welt fortgesetzt, aber es gibt zur Zeit keine deutlichen theoretischen Begründungen für die Projektierung und Synthese von Baukompositen. Aber alle Evolutionsumwandlungen beachtend, die im Wohnraum des Menschen vor sich gehen, ist es schwer, zur Entwicklung 3D-Technologien im Baukomplex ohne dies zu übergehen.

Auf der Grundlage der Analyse der genetischen Besonderheiten des Aufbaus und der Zusammensetzung von Streifengesteinen, ihres Alters und ihres Verhaltens zu den Prozessen der Verwitterung und Zerstörung wurden Vorschläge für die Entwicklung der Kompositen für 3D-additive Technologien im Bauwesen ausgearbeitet. Es wurden auch die Zusammensetzungen von wasser- und frostbeständigen Kompositgipsbindemitteln ausgearbeitet, deren Markenfestigkeit in kurzer Zeit erreicht wird. Wir stellen uns vor, daß gerade diese Kompositbindemittel die Grundlage für Entwicklung von 3D-additiven Technologien im Bauwesen werden müssen.

Auf solche Weise trugen monodisziplinare und zwischendisziplinare Ansätze in der Baustoffkunde der Ausarbeitung einer breiten Nomenklatur von Baukompositen bei, deren Hauptaufgabe der Bau von festen und dauerhaften Errichtungen war. Man stellt vor, daß das neue Paradigma zur Zeit das Schaffen von Kompositen für die Optimierung des Systems „Mensch – Material – Umwelt“ ist. Also, es wird ein komfortabler Wohnraum des Menschen geschaffen, berücksichtigend die Tatsache, daß sich der Mensch in der Umgebung von Baukompositen bis zu 70-90% seines Lebens befindet. Das ist die wichtigste Aufgabe von Gelehrten auf dieser Etappe der Entwicklung der Wissenschaft und Gesellschaft. Die Auswahl von Materialien für das Bauen muß in erster Linie durch das breite Komplex von Personencharakteristiken, Bauerdkunde, Ökologie usw. bestimmt werden. Es müssen verschiedene Materialien und das Design des Architekturraums für den Bau von Wohn- und Industriekomplexen, Kinder- und Krankeneinrichtungen, Sozialhäusern u.a. sein.

Die Projektierung und das Schaffen von Materialien für die Optimierung des Raums „Mensch – Material – Umwelt“ ist eine komplizierte Aufgabe, die die Vereinigung der Gelehrten von Dutzenden Richtungen erfordert.

Der einzige Weg für die Lösung dieses Problems ist die Transdisziplinierung – das Mittel der Erweiterung der wissenschaftlichen Weltanschauung, das in der Betrachtung dieser oder jener Erscheinung außerhalb der Rahmen einer wissenschaftlichen Disziplin besteht.

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-03-00352»

literatur:

[1] Lesovik, V. *Geonics (geomimetics). Examples of application in building materials science*. Belgorod,2014

[2] Lesovik, W. Zum Problem der Forchung des System Mensch-Stoff-Umwelt. In: *12. Ibaus. Internationale Baustofftagung*. City published: Weimar.,1994

[3] Lesovik, V. Reducing energy consumption of construction materials production of due to the use of energy of geological and technogenic processes. In: 18. Ibaus. Internationale Baustofftagung. City published: Weimar. 2012

[4] Ali Olad, Polymer / Clay Nanocomposites. Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites. Edited by Dr. Boreddy Reddy. Publisher InTech, pp: 113–138, 2011.
[5] Kiliaris P., and C.D. Papaspyrides, Polymer layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. Progress in Polymer Science, 35: 902–958, 2010.
[6] Emery, S.J, S. Masterson, and M.W. Caplehorn, Sand-clay pindan material in pavements as a structural layer. In the Proceedings of the 21st ARRB and 11th REAAA Conference. Transport. Our Highway to a Sustainable Future, p. 15., 2003.
[7] Howell, J. L., Shackelford, C. D., Amer, N. H., and Stem, R. T. Compaction of Sand-Processed Clay Soil Mixtures. Geotechnical Testing Journal, 20(4): pp. 443—458, 1997
[8] Volodchenko A.N. Sand-Clay Raw Materials for Silicate Materials Production. /., Lesovik V.S. // Advances in Environmental Biology, 8(10) June 2014,Pages: 949–955. – ISSN-1995-0756. – EISSN-1998-1066

Ansprechpartner:

Doctor of Technical Sciences, professor V.S. Lesovik, naukavs@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Chartschenko I. J., Alekseev V.A., Erofeev V.T., Pantschenko, A.I.

Die Quellzemente für Spritzbetone im Tunnelbau

1. Einleitung

Beim Bau der unterirdischen Bauten aus vorgefertigte oder des monolithischen Stahlbetons, ein wichtiges Kriterium der Einschätzung ihrer Qualität ist die Rissbeständigkeit der Konstruktionen. Ein bekanntes Verfahren der Erhöhung der Rissbeständigkeit der Stahlbetonkonstruktionen ist die vorläufige Spannung der Bewährung. Jedoch beim Bau der unterirdischen Bauten aus dem monolithischen Stahlbeton, die vorläufige Spannung der Bewährung ist mit den traditionellen Methoden zu gewährleisten nicht möglich scheint. In diesem Zusammenhang, eine wirksame Lösung des Problems der Erhöhung der Rissbeständigkeit der Stahlbetonkonstruktionen ist die Verwendung der Quellzemente, die Erhärtung davon mit der Absonderung der chemischen Energie, ausreichend für der Betonstauchung auf Kosten der vorläufigen Spannung der Bewährung, die im Körper der Konstruktion aufgestellt wird, begleitet wird / 2, 6/. In der Baupraxis haben solche Konstruktionen den Namen der selbstgespannten Stahlbetonkonstruktionen bekommen, und die erweiternden für diese Ziele verwendeten Quellzemente haben den Namen der anstrengenden Zemente bekommen / 2, 12 /.

Zum ersten Mal war der Zement mit verwalteten in der Zeit nach der Größe erweiternden Effekt von A. Guttman in 1920 entwickelt, der die Bezeichnung, wie "der Zusammenziehenausgleichszement" oder "der schwindfreie Zement" bekommen hat. / 1 /. Diese Begriffe werden und heute verwendet, dass auch das Gebiet ihrer Anwendung im Bau in bedeutendem Maße bestimmt. Dank den Entwicklungen von Professor Michajlow W.W., der Quellzement hat die weitere Entwicklung, wie «der anstrengende Zement» bekommen, da dabei seiner Erstarrung die vorläufige Anstrengung der Bewährung, die im Körper der Stahlbetonkonstruktion gelegen ist gewährleistet wird / 2, 6, 12/. Bei der Projektierung der Stahlbetonkonstruktionen auf der Grundlage «der anstrengenden Zemente» sind alle bekannten Rechenmethodiken anwendbar, die bei der Projektierung der gewöhnlichen vorläufig gespannten Stahlbetonkonstruktionen unter Berücksichtigung der konstruktiven und technologischen Besonderheiten verwendet werden / 2, 12 /. Die wesentlichen technologischen Vorteile führen im Vergleich zur industriellen Produktion der Quellzemente jene Zemente vor, die unmittelbar auf dem Bauplatz oder im Betonwerk mittels der Vermischung des gewöhnlich Portlandzements mit den erweiternden Komponenten bei der Vorbereitung des Betons oder der Lösung / 3, 4 /.. Diese Art der Produktion des erweiternden Betons ist die einfachste und verfügbare Weise, erweckt in vielen Ländern das bedeutende Interesse. Dabei, alle bekannten erweiternden Zusätze kann man entsprechend den chemischen Reaktionen einstufen, die der Entwicklung des Prozesses der Erweiterung bilden, und zwar: aufgrund der Bildung des Ettringites, aufgrund der Bildung der Hydrooxide oder aufgrund der Reaktionen, deren Entwicklung von der Gasentbildung, sowie möglich der Kombinationen der obengenannten Reaktionen begleitet wird./ 12 /

Die vergleichende Analyse der bau-technischen Eigenschaften der Betons hat aufgrund der erweiternden Zemente mit verschiedenen Arten der erweiternden Zusätze

vorgeführt, dass es mittels der Einleitung in den Bestand der gewöhnlichen Portlandzementen der erweiternden Komponenten, in den bekannten Grenzen möglich ist, die Kinetik und die Größe der Erweiterung, dem Druck der Erweiterung, der Festigkeits- und Verformungsegenschaften der Betons zu hantieren.

Beim Bau der unterirdischen Konstruktionen der Moskauer U-Bahn werden die Quellzemente auf der Aluminatsulfat-Basis genug breit verwendet. Besonders wirksam ist die Anwendung der erweiternden Zusätze für das Kompensieren des Zusammenziehens in den dispers ausgerüsteten Betonkonstruktionen, einschl. geschaffen von der Methode des Spritzputzes / 8,9 /. Dabei, die Nutzung des Expansionsbindemittels im Beton trägt zu seiner Erhöhung der Rissbeständigkeit, der Wasserdichtigkeit und der Haltbarkeit, der Erhöhung der Haltbarkeit beim Dehnen bei. Die Einleitung in den Bestand der Spritzen des Betons lässt die Fibern in der Kombination mit dem erweiternden Zusatz zu, die Fibrospritzen des Betons mit den verbesserten Charakteristiken zu bekommen. Die Fasern der Fiber, die im Körper des Betons gleichmäßig verteilt ist, gehen in den gespannten Zustand dabei über, die gefüge-gekräuselte Konstruktion bildend, die über die erhöhte tragende Fähigkeit und über die Undurchlässigkeiten verfügt. / 9 /

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsmaterial/ Raw Materials

Zwecks der Einschätzung der Stufe der praktischen Brauchbarkeit verschiedener ausgedehnter Zusätze für das Erhalten der Stahlbetonkonstruktionen hergestellt nach der Technologie der Spritzen des Betons, waren die Untersuchungen der Eigenschaften der erweiternden Zemente mit den erweiternden Zusätzen auf der Grundlage des Kalziumsaluminatsulfats erfüllt.

Bei der Durchführung der experimentalen Untersuchungen stellten sie die Muster vom Umfang von 40x40x160 mm und 70×70×280 mm aus der feinkörnigen Betonmischung mit Z:P = 1:2 bei W/Z = 0,4 her.

Als das Bindemittel wurde Belgoroder Portlandzement von der Aktivität 52,4 MPa, mit der normalen Dichte 25,5 %, der wahrhaften Dichte 3,1 gr/cm³ und der spezifischen Oberfläche 3450 cm²/gr verwendet. Als Füllstoff wurde der Quarzsand mit dem Modul der Größe Mkr=2,2, mit der wahrhaften Dichte 2,45 gr/cm³ und der aufgeschütteten Dichte 1,58 kg/l verwendet.

Als erweiternder Zusatz wurde die Mischung des tonerdereichen Zements "Secar-70», aktivierten Metakaolin mit dem Gipsanhydrit im stöchiometrischen Verhältnis, das für die volle Bildung des Ettringites notwendig ist verwendet. Die Anzahl des erweiternden Zusatzes im Bestande von grundlegenden Portlandzement bildete 5 %; 10 % und 15 %. Nach der Vorbereitung, die Muster wurden 28 Tage bei 100 % relativen Feuchtigkeiten mit der nachfolgenden Anlegung in die luft-trockenen Bedingungen bei der relativen Feuchtigkeit etwa 60 % ertragen.

Als Stahlfiber wurde die Fiber WIRANDFS7 mit den Kosten 25 kg/kb.m verwendet. In der Qualität der Polipropilen-, wurde die Fiber S12R mit den Kosten 1,2 kg/kb.m verwendet.

2.2. Experimental Process

Den intensiven Prozess der Volumenausdehnung haben alle Quellzemente in erste 48 … 72 Stunde der Hydratation vorgeführt. Danach nimmt die Größe der Erweiterung bei nachfolgende Erstarrung in der Strömung 28 Tage in den dichten Bedingungen unbedeutend zu. In einigen Fällen wird das Fallen der Haltbarkeit auf die Kompression registriert, dass sich mit der Zerstörung der inneren Struktur des Zementsteines theoretisch klärt. /10 /

3. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Aufbewahrung in den normalen Bedingungen, der Effekt der restlichen Erweiterung wird nur beim Inhalt der erweiternden Komponenten in der Anzahl nicht weniger 10 %, nach der Erscheinung von allen Schwindverformungen gezeigt. Die erweiternden Zemente mit dem Inhalt der erweiternden Komponenten bis zu 5 % haben bei der Aufbewahrung in der Luft bis 28 Tage das endgültige Schwindmass wesentlich weniger, als für gewöhnlichen Portlandzement.

Wie die Untersuchungen vorgeführt haben, hängen die Eigenschaften der erweiternden Zemente mit den erweiternden Zusätzen auf der Grundlage des Kalziumaluminatsulfats wie vom Verhältnis der Massen zwischen der PZ-Matrix und dem Inhalt der erweiternden Komponenten, sowie von ihrer Aktivität ab. [7, 11, 12].

Abb. 1: Die Kinetik der Volumenänderung von Sandbeton je nach der Art und der Menge von Quellkomponente (QK)

Die Analyse der Ergebnisse der Untersuchung der Eigenschaften der erweiternden Zemente und der Betons auf ihrer Grundlage, sowie ihrer Hydratationsprodukte hat nicht gelassen, der Korrelationsabhängigkeit zwischen der Größe der Erweiterung und

der Anzahl des gebildeten Ettringites festzustellen. Es war bestimmt, dass die in einzelnen Fällen erweiternden Zemente, bei deren Hydratation sich eine größere Anzahl des Ettringites bildet, den kleineren Anteil der Erweiterung, als die Zemente mit der kleineren Anzahl des sich bildenden Ettringites vorführen. Es klärt sich mit der Stufe der kinetischen Vereinbarung zwischen der Intensität des Erhärtens der PZ-Matrix und der Bildung des Ettringites./ 11/

Aufgrund der Analyse der Ergebnisse der experimentalen Untersuchungen ist es bestimmt, dass bei den identischen Ausgangskomponenten die Erhöhung des Umfanges der erweiternden Zemente proportional zur Erhöhung des Inhalts der erweiternden Komponenten im Zement mit dem Koeffizienten der Korrelation 0,83./ 12/

Auf die Eigenschaften der erweiternden Zemente, die unter den Bedingungen des Bauplatzes vorbereitet werden, den wesentlichen Einfluss leisten solche Faktoren, wie der Mineralbestand und die Dispersität des Portlandzements. Die Untersuchungen der erweiternden Zemente aufgrund 50 Portlandzemente aus verschiedenen Zementwerken haben vorgeführt, dass die stabilsten und vorhergesagten bau-technischen Eigenschaften der erweiternden Zemente bei der Anwendung der Portlandzemente mit dem Inhalt C3A bis zu 5 % erreicht werden. / 7 /

Dabei bestimmt war die prinzipielle Gesetzmäßigkeit, entsprechend der sich bei der Erhöhung der Dispersität der erweiternden Komponente die Größe der Erweiterung verringert, die Haltbarkeit bei der Kompression und die Expansionsendspannug wachsen hingegen. Außerdem ist infolge der experimentalen Untersuchungen die Abhängigkeit zwischen Al2O3 / SO3 – den Verhältnis der erweiternden Komponenten und die Größe der Erweiterung bestimmt. So, zum Beispiel, bei der Erhöhung des Verhältnisses von 0,5 bis zu 1,5 die Größe der Erweiterung verringert sich von 2 bis zu 0,5 %./ 7 /

So für die praktische Anwendung der erweiternden Zemente, die unter den Bedingungen des Bauplatzes unter Ausnutzung der verfügbaren Komponenten vorbereitet sind, der auf dem Markt vorhandenen Baumaterialien, man muss sich nach den Hauptgesetzmäßigkeiten richten, die aufgrund der Analyse der Ergebnisse der erfüllten experimentalen Untersuchungen bestimmt sind. Die Analyse der Kinetik der Festigkeitsentwicklung hat vorgeführt, dass die Druckbelastbarkeit nach der Dämpfung des Prozesses der Erweiterung bis 28 Tage intensiv anwachst. (Die Abb. 2). Wobei, die endliche Größe der Erweiterung ist essentiell höher bei der Aufbewahrung unter dem Wasser, als es bei der Aufbewahrung unter normalen Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen ist, die die Entwicklung des Feuchtezusammenziehens ausschließen.

Die bekommenen Ergebnisse insgesamt betrachtend kann man die Schlussfolgerung ziehen, dass die Anwendung der erweiternden Zusätze in Fiberspritzen des Betons die Senkung der Schwindverformungen mit der entsprechenden Erhöhung der Rissesicherheit und der Haltbarkeit gewährleisten wird.

Die Senkung der Schwindverformungen geschieht auf Kosten von der Wahrnehmung von der Fiber der ausbreitenden Anstrengungen und der Bildung des Fiberfachwerks, erfüllend die Rolle, die Funktion der mechanischen Beschränkung der Quellverformungen, und, herausfordernd die Druckbeanspruchungen in der Betonmatrix, die Erhöhung der Rissesicherheit der Konstruktion insgesamt

gewährleistend. Die Nutzung des Effektes der Erweiterung und der Zusammenziehen-Kompensation ist beim Bau in den komplizierten geotechnischen und Betriebsbedingungen besonders wirksam. / 9 /

Drückfestigkeit ,Mpa

Spaltfestigkeit, Mpa

ohne QK

10% QK auf "Secar-70"

10% QK auf Methakaolin

- ohne Faser; - mit Stahlfaser; - Polypropilenfaser;

1- Drückfestigkeit; 2- Spaltfestigkeit; Lagerung-28 d.n.B.

Abb. 2: Festigkeiteigenschaften von Sandbeton mit QK

Die bekommenen Ergebnisse insgesamt betrachtend kann man die Schlussfolgerung ziehen, dass die Anwendung der erweiternden Zusätze in Faserspritzen des Betons die Senkung der Schwindverformungen mit der entsprechenden Erhöhung der Rissesicherheit und der Haltbarkeit gewährleisten wird.

Im allgemeinen Blick, bei der Anwendung der erweiternden Zemente muss man die bau-technologischen Veranstaltungen in drei Aspekten betrachten:
- die Erhärtung ohne zusätzliche konstruktiven Veranstaltungen, die die Entwicklung des Prozesses der Erweiterung behindern;
- die Erhärtung mit der Beschränkung des Prozesses der Erweiterung mittels der Bestimmung der entsprechenden Bewehrung und/oder des Einschlusses in die Arbeit der sich anschließenden Bauelemente;
- die Erhartung mit der obligatorischen Nenn- zwei- oder dreiachsigen Beschränkung der Verformungen, die von den konstruktiven Forderungen bedingt sind.

Es ist experimental bestimmt, dass bei "der freien" Erweiterung die Haltbarkeit mit der Erhöhung die Größe der Erweiterung sinkt. Es ist eine Konsequenz der Zerstörung der Struktur bei der Entwicklung von zwei entgegengesetzt funktionierenden Prozessen – die Festigung des PZ-Teiles und die Erhöhung des Umfanges bei der Hydratation des erweiternden Zusatzes. Wobei, bei der nachfolgenden Aufbewahrung unter dem Wasser, zum Beispiel, bis 6 Monate, die Haltbarkeit der erweiternden Zemente von 10

bis zu 30 % als die Haltbarkeit auf die Kompression der grundlegenden Portlandzemente, verwendet als Matrix, höher ist.

Es ist experimental bestimmt, dass bei der Erstarrung der erweiternden Zemente ihre Besonderheit der Strukturbildung der Fakt ist, dass bei fixiert W/Z (В/Ц) auf die Haltbarkeit des Zementsteines und des Betons auf seiner Grundlage, Größe und Charakter der Porenstruktur, den wesentlichen Einfluss die gezeigte Größe der Erweiterung (die Abb. 3) leistet.

Abb. 3: Die Gesamtporosität von Sandbeton auf Basis des Quellzementes je nach der Art und der Menge der Quellkomponente

Im Falle des intensiven Erhärtens der Portlandzement-Matrize, je nach der Aktivität der erweiternden Komponenten, kristallisiert sich der Ettringit in den Poren des Zementsteines, verringert ihren Umfang und die Umfänge, die kapillarporöse Struktur verdichtend. Dabei ist die Erweiterung (<0,1 %) unbedeutend. Mit der wachsenden Anzahl des sich kristallisierenden Ettringites ist seine freie Bildung in den Poren in Verlegenheit, als dessen Ergebnis in der Struktur des Zementsteines die eigenen Anstrengungen einsetzen verlegt. In diesem Zusammenhang nehmen die gezeigte Quellverformungen bis zu 0,4 … 0,7 % zu, und die Anzahl und die Umfänge der Poren verringern sich.

Bei der Errungenschaft der kritischen Anstrengung, zum Beispiel, wegen der weiteren Erhöhung der gebildeten Anzahl des Ettringites, auch wird die eigene innere Anstrengung in der Struktur der Portlandzement-Matrize erhöht. Die Überschreitung der kritischen Bedeutung der erweiternden Anstrengungen erscheint vor allem in der

Bildung der inneren Risse des Zementsteines, worauf bezeichnet auf die Erhöhung der allgemeinen Porosität und die Erhöhung des Anteiles der grossen Poren.

Bei der weiteren Entwicklung des Prozesses der Erweiterung, entstehen die äußerlichen Risse zusätzlich und fängt der Prozess der Selbstvernichtung der Struktur des Zementsteines an. In diesem Fall nimmt die Kennziffer der allgemeinen Porosität bis zu 30 % und mehr zu. (Die Abb. 3). Mit der herabgesetzten Intensität der Erhärtung der Portlandzementmatrize und mit der erhöhten Aktivität der erweiternden Komponenten nimmt der Anteil des Ettringites, der sich nicht nur in den Poren kristallisiert zu, ihre Verdichtung herbeirufend, sondern auch ist in der Gelphase der sich verhärtenden Portlandzementmatrize, nicht des Aufrufens dabei der Entwicklung der inneren Anstrengungen, die zur Bildung der Risse führen teilweise. Die Folge davon ist die dichte und feinporige Struktur des Zementsteines und des Betons auf seiner Grundlage.

Die parallele Senkung der Intensität der Erhärtung der Portlandzementmatrize und der Aktivität der das Aluminat enthaltenden Komponenten der erweiternden Zusätze schwächt die innere Kristallstruktur die Portlandzementematrizen, dass durch die Erhöhung des allgemeinen Porenumfanges und die Senkung der Haltbarkeit gezeigt wird. Die zusätzliche Aufbewahrung im Wasser führt zur Teilwiederherstellung der Haltbarkeit, zur Senkung der allgemeinen Porosität und der Verkleinerung des mittleren Durchmessers der Poren. So kann man die Anzahl und den Umfang der Poren in der Struktur des Zementsteines als der Integralkennziffer der Qualität des Quellzementes betrachten. Auf dieser Grundlage ist die Express-Methode der Einschätzung der Qualität der erweiternden Zemente, vorsehend die Bildung der optimalen Bedingungen wie für das Erhärten der Portlandzementmatrize, als auch für die Bildung des Ettringites bei der Hydratation der erweiternden Komponente vermutet. Zu diesem Ziel, entsprechend den Forderungen von „ASTMC-684“ ist die beschleunigte Methode der Eigenschaftendefinition der erweiternden Zemente und der Betons unter Ausnutzung der Warm- und Feuchtbehandlung nach "dem weichen" Regime des Warmlaufens bei der Temperatur 35°C im Laufe von 24 Stunden angeboten. / 12 /

Als numerisches Kriterium, zulassend, die ganze Mannigfaltigkeit der erweiternden Zemente, die in der Baupraxis verwendet werden einzustufen, man kann das Verhältnis zwischen der Veränderung der Haltbarkeit und den Deformationen der Erweiterung in der Phase der aktiven Strukturbildung betrachten. Es ist das Kriterium - es wird vorgeschlagen, in der Qualität von einen Koeffizienten der Qualität der erweiternden Zemente Kq zu betrachten, der sich auf folgende Weise klärt / 12 /:

Kq = Vd/Ve = (ßw – ßl)/ßl: (Lw – Ll) Ll, wo:

Vd - die Zunahme der Drückfestigkeit infolge hydrothermaler Behandlung 24 Stunden bei 35°C ;
Ve – der linearen Längenänderung infolge hydrothermaler Behandlung 24 Stunden bei 35°C ;
ßl; Ll - die Druckfestigkeit und die Länge des Zementprismas nach 24 Stunden unter Folienlagerung bei 22°C;
ßw; Lw – die entsprechenden Werte nach den Abschluss der hydrothermalen Behandlung bei 35°C im Zeitraum von 24 Stunden.

So charakterisiert der Koeffizient **Kq** das Verhältnis zwischen der Kinetik des Satzes der Haltbarkeit und der Intensität der Erweiterung in der Phase der aktiven Strukturbildung bei der Erhärtung des erweiternden Zementes, dass man als eine der Hauptcharakteristiken der erweiternden Zemente betrachten kann. Aufgrund der Analyse der Ergebnisse die Forschung der Porenstruktur der erweiternden Zemente mit verschiedener Größe der gezeigten Deformationen war die Gesetzmäßigkeit zwischen den Charakteristiken des Porenraumes und dem Koeffizienten der Qualität **Kq**. Auf dieser Grundlage gefunden es möglich scheint, tatsächlich alle Arten und die Typen der erweiternden Zemente einzustufen, mindestens auf drei Gruppen zu teilen: **der Typ 1 mit Kq <10; der Typ 2 mit 10 <Kq <100 und der Typ 3 Kq> 100.**
Unter Berücksichtigung des hohen Potentials der Erweiterung der Zemente **des Types 1 (Kq <10)**, bei der Erhärtung der Betons muss man unbedingt die Möglichkeit der Beschränkung des Prozesses der Erweiterung vorsehen. Das wirksamste Gebiet der Anwendung für diese Zemente im Bau kann, zum Beispiel, die Verdichtung der Nahten in den Baukonstruktionen, bei der Versorgung der vollen Undurchlässigkeit und der festen Vereinigung der Bauelemente sein. Wirksam kann die Soße unter die aufgestellte Ausrüstung auch sein, wenn der sichere Kontakt mit der Gründung gefordert wird. Dabei wird wegen der Beschränkung der Deformation der Erweiterung, der sich bildende Ettringit im Porenraum des sich verhärtenden Zementsteines und des Betons aufgestellt, verdichtet es und gewährleistet die sichere Kupplung der aufgestellten Ausrüstung mit der Gründung. Ein Gebiet der Anwendung der erweiternden Zemente **als Typ 2 (10 <Kq <100**) können die Stahlbetonkonstruktionen sein, in die die Deformationen der Erweiterung von der sich im Beton befindenden Armatur wahrgenommen werden. In diesem Fall meldet sich die vorläufige Anstrengung der Armatur sich entwickelnd gleichmäßig in allen Richtungen vom Effekt der Erweiterung. Es gibt die Erfahrung der Projektierung und der Anwendung, der sogenannten, selbstgespannten Stahlbetonkonstruktionen in Russland. Die erweiternden Zemente **als Typ 3 (Kq> 100)** anstelle gewöhnlich der Portlandzemente verwendet zu werden, wenn man die schädlichen Einwirkungen der Zusammenziehen auf die Undurchlässigkeit, die Haltbarkeit und andere wichtige Charakteristiken des Betons und der Stahlbetonkonstruktionen ausschließen muss. Dabei ist genug es die Haltbarkeit der Portlandzementmatrize für die Versorgung der Beschränkung der Erhöhung des Umfanges der erweiternden Zusätze vollständig.

4. Zusammenfassung

Es ist festgestellt, dass die Größe der Quelleffekt, die Porosität und die Festigkeitscharakteristiken für Sandbetone auf der Basis von Quellzemente vom Verhältnis zwischen der Intensität der Verfestigung der Portlandzementmatrix und der Intensität der Bildung des Ettringites abhängig sind.

Für die Realisierung aller potentiellen Möglichkeiten von Quellzemente bei ihrer praktischen Anwendung für die Einrichtung der Tunnelbauten unter Verwendung von der Spritzbetons, es ist notwendig, vor allem, drei Faktoren zu berücksichtigen: die Intensität des Erhärtens der Portlandzementmatrix, die hydraulische Aktivität der Quellkomponenten und das quantitative Verhältnis zwischen der PZ-Matrize und dem Quellzusatz. Je nach Abstimmung des Verhältnisses dieser Kennwerte kann man die Sandbetone auf der Basis von Quellzemente bekommen, die verschiedene Quellgrößen und entsprechend auf die Dauerhaftigkeit, die Festigkeit, die Undurchlässigkeit, sowie andere Eigenschaften vorführen.

Literatur

[1] Guttmann A. (1920): *Verfahren zur Herstellung schwindfreien Betons*. - DRP Nr.330 784 vom 29.01.1920 8; Deutschland

[2] Michajlow W.W.; Litwer, S.L. (1974): *Die erweiternden Zemente, die Schwellzemente und die selbstvorspannende Stahlbetonkonstruktionen* - 311 S. Moskau („Strojisdat")

[3] Koslowski T. (1990): *Trockenmischung für ein nichtexplosives Sprengmittel, Europäische Patenschrift* EP 0211 364 B1 von 26.07.86: 3

[4] Chartschenko I. & Stark J. (1993): *Steuerung des Strukturbildungsprozesses bei Quellzementen sowie Betonen auf deren Basis*. - Wiss. Zeitschr. Hochsch. Arch. BauwesenWeimar, 39/3: 163-171; Weimar

[5] T. Apih, G. Lahajnar, A. Sepe, R. Blinc, F. Milia, R. Cvelbar, I. Emri, B.V. Gusev, L.A Titova "*Proton spin–lattice relaxation study of the hydration of self-stressed expansive cement*"//Cement and Concrete Research, Volume 31, Issue 2, February 2001, Pages 263-269.

[6] Odler I. & Jawed I. *Expansive reactions in concrete*. - Materials science of II. American Ceramic Society: Westerville, 1991, s. 221-248.

[7] Chartschenko I.J.; Volke K.; Stark J. "*Use of Fly Ash from Brown Coal for the Production of Expensive Composit-Cements*"// 10th Intern. Coal Ash Symposium, January 1993, Orlando (Florida/USA): 6, s. 142-154

[8] Aleksejew W. A, Chartschenko I.J., Chartschenko A.I., Baschenowa S.I., Beterbijew A.S-E. *Die abgeänderten Betonmischungen für die Raumkonstruktionen, aufgetragen von der Methode der Spritze*// Blatt der MSBU. 2016. Nr. 11, s. 48-58.

[9] Aleksejew W. A, Baschenowa S.I., Chartschenko I.J., Chartschenko A.I., Kriwtschun S.A.: *Die Vervollkommnung der Qualität der Spritzen des Betons für den Bau der Tunnel- und mit Tunnelbauten*// Wohnungsbaues. 2016. Nr. 9, s. 33-36.

[10] Chartschenko I., Stark, J.: *Control of structure formation in expansive cements and in concretes containing these cements* - Las Vegas, Second CANMET/ACI Intern. Symposium of Advances in Concrete Technology, 1999 - s.62-71

[11] Chartschenko I., Rudert V., Wihler H-D.: *Einflusse auf den Hydratationsprozess und die Eigenschaften von Quellzement* - Teil 1, Zement-Kalk-Gips, Nr.49 Jahrgang (1996), Heft 8 - s.21-30

[12] Chartschenko I.: *Theoretische Grundlagen zur Anwendung von Quellzementen in der Baupraxis* - Habilitation. BRD. Weimar, 1995, 198 s.

Ansprechpartner/ Autors:

Dr.-Ing. Igor Jakovlevich Chartschenko iharcenko@mail.ru
Moscow Build State University
Moscow
Yaroslavskoye shosse, 26
129337 Moscow

Dipl.-Ing. Vyacheslav Aleksandrovich Alekseev 634586@mail.ru
Moscow Build State University

Moscow
Yaroslavskoye shosse, 26
129337 Moscow

Dr.-Ing. Vladimir Trofimovich Erofeev
fac-build@adm.mrsu.ru
National Research
Mordovia State University
Saransk
Bolshevitckaya str, 68
430005 Saransk

Dr.-Ing. Aleksandr Ivanovich Panchenko
alex250354@gmail.com
Moscow Build State University
Moscow
Yaroslavskoye shosse, 26
129337 Moscow

Herrmann, A., Dehn, F.

Stoffgesetze zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens von alkalisch-aktivierten Betonen und Geopolymerbetonen unter Kurzzeitbeanspruchung

Dieser Artikel ist ein Auszug zur Dissertation „Constitutive Mechanical Models for Concretes Based on Alkali-Activated Binders“ [1].

1 Einleitung

Die reale Abbildung der mechanischen Eigenschaften neuartiger Betone auf Basis von alkalisch-aktivierten Bindemitteln (AAB) und Geopolymer-Bindemitteln (GP) ist unverzichtbar für den Entwurf und die Bemessung von AAB- bzw. GP-Betonbauteilen.
Im Gegensatz zu Dauerhaftigkeitseigenschaften, welche ausführlich in der technischen Literatur untersucht und charakterisiert werden, treten die mechanischen Eigenschaften häufig nur als Randthema auf. Aktuell gibt es nur wenige tiefgreifende Untersuchungen zu mechanischen Eigenschaften alkalisch-aktivierter Betone (AAB-Betone) und Geopolymerbetone (GP-Betone). Der vorliegende Beitrag stellt die mechanischen Eigenschaften in den Fokus der Analysen. Zur Modellbildung werden die mechanischen Eigenschaften von AAB- und GP-Betonen am Beispiel der Druckfestigkeit, Zugfestigkeit, des Elastizitätsmoduls und des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens auf Basis von Literaturdaten und eigenen Experimentdaten und im Vergleich zu standardisierten Modellen der DIN EN 1992-1-1 klassifiziert. Dabei beschränken sich die Formulierungen nicht nur auf exemplarische Betonentwürfe sondern bilden im Gegensatz zu anderen Untersuchungen, eine Vielzahl von Einzel- und Mehrkomponenten AAB-und GP-Betonen ab.

2 Stand der Forschung

Die Eigenschaften von AAB- und GP-Betonen werden maßgeblich von den festigkeitsbildenden Reaktionsprodukten (CSH, CASH oder NASH) bestimmt [2] und können daher über die Bindemittelzusammensetzung sowie über Nachbehandlungs- und Lagerungsbedingungen gesteuert werden [3]. Die Unterschiede der Reaktionsprodukte und die damit verbundenen Unterschiede in der Mikrostruktur der Bindemittelmatrix führten in der Vergangenheit zu einer breiten Streuung der dokumentierten mechanischen Eigenschaften. Im Folgendem werden die mechanischen Eigenschaften von verschiedene AAB- und GP-Betonen vorgestellt. Dabei werden AAB-Betone gemäß der Definition nach Herrmann, König und Dehn [4] in Ca-arme und Ca-reiche AAB-Betone unterschieden. Entsprechend der Nachbehandlung werden Ca-arme AAB-Betone zusätzlich in wärmebehandelt (schwarze Symbole) und nachbehandelt bei Raumtemperatur (blaue Symbole) eingeordnet. Für Ca-reiche AAB-Betone erfolgt eine zusätzliche Untergruppierung entsprechend des CaO-Gehaltes der Alumosilikatquelle in Mehrkomponenten-AAB-Betone mit moderatem Ca-Gehalt (10 M.-% ≤ CaO ≤ 20 M.-%, graue Symbole) und Ca-reiche AAB-Betone (CaO ≥ 20 M.-%, rote Symbole).

2.1 Druck- und Zugfestigkeit

Die Druckfestigkeit gehört in der AAB-Literatur zu der am besten dokumentierten, mechanischen Eigenschaft. Verschiedenste Studien bestätigen das große Potential zur Anwendung von AAB-Betonen für niederfeste, normalfeste oder sogar hochfeste Betone. Für Ca-reiche Mehrkomponenten-AAB-Betone dokumentierten Kumaravel and Girija [5] 28-Tage Druckfestigkeiten bis zu 56 MPa ($f_{cm,cyl}$), während Diaz-Loya et al. [6] maximale Druckfestigkeiten von 80 MPa ($f_{cm,cyl}$) für Ca-reiche alkalisch-aktivierten Flugaschen-Betone und Wu et al. [7] 92 MPa ($f_{cm,cu}$, $f_{cm,cyl}$ ≈ 76 MPa) für alkalisch-aktivierte Hüttensand-Betone erreichten.

Abb. 1 veranschaulicht die 28-Tage-Druckfestigkeiten verschiedener Betone in Abhängigkeit des CaO-Gehaltes der verwendeten Alumosilikat-Quelle. Die Mehrheit der illustrierten Ergebnisse wurde an AAB-Betonen, aktiviert mit einer Kombination aus Natriumhydroxid und Natriumsilikat sowie siliziumhaltiger, grober Gesteinskörnung untersucht. Die Druckfestigkeit bezieht sich dabei auf Druckfestigkeiten, ermittelt für Zylindern mit einem Verhältnis Durchmesser zu Höhe von 1:2 bzw. 1:3.

Abb. 1 28-Tage-Druckfestigkeit verschiedener AAB-Betone in Abhängigkeit des CaO-Gehaltes der verwendeten Alumosilikatquelle. Unterschiede in der Probekörpergeometrie werden wie folgt gekennzeichnet: Halb-gefüllte Symbole repräsentieren Betonzylinder mit einem Durchmesser (Ø) von 100 mm und einer Höhe (h) von 200 mm, gefüllte Symbole stehen für Zylinder mit Ø 150 mm, h 300 mm und offene Symbole für Ø 50 mm, h 100 mm. Literaturdaten, die an Würfeln geprüft wurden, wurden m. H. der Vorgaben der DIN EN 1992-1-1 für Betone vergleichbarer Festigkeitsklasse in äquivalente Zylinderfestigkeiten überführt [5–27].

Aus der grafischen Darstellung ist kein klarer Trend zwischen dem CaO- Gehalt, der Alumosilikatquelle und der Druckfestigkeit abzulesen. Was darauf schließen lässt, dass andere Faktoren wie Bindemittelgehalt, Wassergehalt oder Aktivator die mechanischen Eigenschaften zusätzlich zur Bindemittelzusammensetzung beeinflussen [28–30].

Im Vergleich zu Normalbetonen wird häufig dokumentiert, dass die Zugfestigkeit von AAB-Betonen die herkömmlicher Betone vergleichbarer Festigkeit überschreitet [15;

20; 31–33]. In Abb. 2 sind die Spaltzugfestigkeiten und Biegezugfestigkeiten verschiedener AAB-Betone, bestimmt für verschiedenste Probekörpergeometrien, in Abhängigkeit des CaO-Gehaltes der Alumosilikatquelle abgebildet. Dabei markieren halb-gefüllte Symbole Spaltzugfestigkeiten und gefüllte Symbole Biegezugfestigkeiten. Wie auch für die Druckfestigkeit kann keine klare Abhängigkeit zum CaO-Gehalt definiert werden.
Im Gegensatz dazu lässt sich ein klarer Zusammenhang zwischen Druck- und Zugfestigkeit ableiten (Abb. 3) Im Vergleich zu den Vorhersagemodellen der DIN EN 1992-1-1, welche eine typische Proportionalität zwischen Druck- und Zugfestigkeit für Normalbetone zeigen, übersteigt die Mehrzahl der dokumentierten experimentellen Ergebnisse die Zugfestigkeit herkömmlicher Betone.
Obwohl die Zugfestigkeit mit steigender Druckfestigkeit zunimmt, steigt das Verhältnis zwischen Zugfestigkeit und Druckfestigkeit (f_{ct}/f_c) mit steigender Druckfestigkeit nicht, sondern bleibt nahezu konstant oder verringert sich. Das Verhältnis von f_{ct} zu f_c variiert für Ca-arme AAB-Betone zwischen 3,4 % [11] und 26,5 % [6] und für Ca-reiche AAB-Betone zwischen 9 % [20] und 17 % [22].
Das äquivalente Verhältnis von Spaltzugfestigkeit zu Druckfestigkeit ($f_{ct,sp}/f_c$) liegt für Ca-arme AAB-Betone zwischen 4,5 % [34] und 11 % [11] und für Ca-reiche AAB-Betone zwischen 9,3 % [23] und 20,7 % [35]. 90 % der in Abb. 3 dargestellten Versuchswerte erreichen ein f_{ct}/f_c Verhältnis zwischen 6 und 17 %, Ein Bereich der durch Untersuchungen von Komljenonvic [31] für AAB-Betone bestätigt wird.
Damit zeigt sich, dass AAB-Betone vergleichbare Zugfestigkeiten wie Normalbetone (9 % $\leq f_{ct}/f_c \leq$12 % [6]) erreichen oder diese sogar überschreiten können.

Die präsentierten Daten zeigen, dass sowohl Ca-arme als auch Ca-reiche AAB-Betone das Potenzial aufweisen hohe Druck-und Zugfestigkeiten zu erreichen. Gute mechanische Eigenschaften von Ca-armen AAB-Betonen werden in der Literatur mit den dreidimensional vernetzten und stabilen Polymer-Strukturen [8], aber auch mit der hohen Amorphität der Reaktionsprodukte [36] korreliert. Fernandez-Jimenez, Palomo und Lopez-Hombrados [8] kamen zu dem Ergebnis, dass die hohen Festigkeiten von AAB-Betonen auf die laminare Struktur der alumosilikatischen Polymere und hohe Van-der-Waals-Kräfte zurückzuführen sind, die sich durch die hohe Kompaktheit der Reaktionsprodukte sowie die kolloidale Beschaffenheit der Partikel unterstützen lassen. Xu und van Deventer [37] führten hohe Festigkeiten hingegen auf die unreagierten, mineralischen Partikel zurück, welche im Gegensatz zu herkömmlichen Betonen nicht als Füller vorliegen, sondern durch komplexe Oberflächenreaktionen in der Bindemittelmatrix gebunden werden und so zur mechanischen Festigkeit beitragen.
Die hohe Zugfestigkeit von Ca-armen AAB-Betonen wird von Thomas und Peethamparan [15] mit den guten Verbundeigenschaften zwischen Matrix und Gesteinskörnung begründet. Neupane et al. [38] führen diese hingegen auf stärkere kovalente Bindungen zwischen den vernetzten Alumosilikat-Ketten zurück.

Abb. 2 28-Tage-Zugfestigkeit verschiedener AAB-Betone in Abhängigkeit des CaO-Gehaltes der verwendeten Ausgangsstoffe [6–11; 13; 15; 18–20; 22; 23; 34; 35]

Abb. 3 28-Tage-Zugfestigkeit verschiedener AAB-Betone in Abhängigkeit der 28-Tage-Druckfestigkeit [6–11; 13; 15; 18–20; 22; 23; 25–27; 34; 38]

Im Falle der Ca-reichen AAB-Betone werden die hohen Festigkeiten mit feinen und reaktiven Hüttensand-Partikeln [39; 40], dichten Reaktionsprodukten mit geringer Porosität sowie Ca-reichen Reaktionsprodukten mit geringem CaO/SiO_2-Verhältnis [41] begründet.

2.2 Arbeitslinien und Elastizitätsmodul

Weitere wichtige Kennwerte zur Beschreibung der mechanischen Leistungsfähigkeit sind Spannungs-Dehnungs-Linien und der Elastizitätsmodul. In Abb. 4 wird der 28-Tage-Elastizitätsmodul (E_{cm}) in Abhängigkeit der 28-Tage-Zylinderdruckfestigkeit $(f_{cm,cyl})$ für verschiedenste AAB-Betone dargestellt. Der grau hinterlegte Bereich bildet das Vorhersagemodell der DIN EN 1992-1-1 für Normalbetone mit einer Schwankungsbreite von 20 % ab. Auch hier lässt sich ein klarer Zusammenhang zwischen E_{cm} und $f_{cm,cyl}$ ableiten. Der Vergleich mit den Vorhersagen der DIN EN 1992-1-1 zeigt, dass AAB-Betone geringere Elastizitätsmodule als Normalbetone vergleichbarer Festigkeit aufweisen. Diese Ergebnisse konnten durch zahlreiche Studien sowohl für Ca-arme AAFA-Betone [16; 31; 33] als auch für Ca-reiche AAS-Betone [24] nachgewiesen werden. Es wird darauf hingewiesen, dass Ca-reiche AAB-Betone die Modelle der DIN EN 1992-1-1 nur leicht unterschreiten, wobei Ca-arme AAB-Betone die Vorhersagemodelle meist signifikant unterschreiten.

Abb. 4 28-Tage-Elastizitätsmodul verschiedener AAB-Betone in Abhängigkeit der 28-Tage-Druckfestigkeit [6; 9; 11; 13; 15; 19–22; 24–27; 34; 38]

Der verhältnismäßig geringe Elastizitätsmodul beeinflusst gleichzeitig das Spannungs-Dehnungs-Verhalten. Bei einaxialer Druckbelastung zeigen AAB-Betone ein steifes und sprödes Bruchverhalten. Typische Spannungs-Dehnungs-Linien für Ca-arme und Ca-reiche AAB-Betone sind in Abb. 5 und Abb. 6 im Vergleich zu den

Prognosemodellen für Normalbetone verschiedener Festigkeitsklassen nach DIN EN 1992-1-1 dargestellt

Das Bruchverhalten Ca-reicher AAB-Betone wird durch ein anfängliches elastisches Verhalten charakterisiert, welches in ein duktiles Verhalten übergeht und schließlich zum Bruch führt [23]. Damit ähnelt der Spannungs-Dehnungs-Verlauf dem von Normalbetonen am stärksten.

Ca-arme AAB-Betone zeigen häufig einen linearen Anstieg bis zum Erreichen der Bruchspannung, was sich in einem plötzlichen und spröden Bruchverhalten äußert und sind im Spannungs-Dehnungs-Verhalten daher vergleichbar mit hochfesten Betonen [11; 15; 31; 33; 42; 43]. Im Gegensatz zu hochfesten Betonen, kann dieses Verhalten auch für niederfeste oder normalfeste AAB-Betone auf Basis von Ca-armen Alumosilikatquellen beobachtet werden.

Thomas und Peethamparan [15] kamen zu dem Ergebnis, dass für Normalbetone entwickelte numerische Modelle, das Spannungs-Dehnungs-Verhalten von AAB-Betonen gut abbilden können. Geringere Abweichungen ergeben sich für die Bruchdehnung und das Nachbruchverhalten. Das Nachbruchverhalten zeigt normalerweise einen steileren abfallenden Pfad als bei Normalbetonen bekannt ist. Sarker, Haque und Ramgolam [33] begründen das spröde Bruchverhalten von wärmebehandelten AAFA-Betonen mit spezifischen Bruchebenen. Während die Bruchflächen in Normalbetonen entlang der Korngrenzen verlaufen, zeigen AAFA-Betone eine ebenere Bruchfläche, da der Bruch nicht entlang der Korngrenze, sondern zum Teil durch die Gesteinskörnung führt. Der Verlauf der Bruchfläche durch die Gesteinskörnung kann mit einer ausgeprägten Übergangszone und dem sehr guten Verbund zwischen Bindemittelmatrix und Gesteinskörnung begründet werden.

Abb. 5 28-Tage-Spannungs-Dehnungs-Kurven verschiedener Ca-armer AAB-Betone [6; 8; 10–12; 14; 15; 17]

Abb. 6 28-Tage-Spannungs-Dehnungs-Kurven verschiedener Ca-reicher AAB-Betone [14; 15; 23; 28].

3 Eigene Versuche

Zur Validierung der Qualität und Allgemeingültigkeit der verwendeten Literaturdaten wurden zusätzliche eigene experimentelle Untersuchungen an AAB-Betonen durchgeführt. Dazu wurden einzelne Entwurfsparameter der drei folgenden Referenzrezepturen (Tab. 1) variiert, um die Eigenschaften von Betonen verschiedener Festigkeitsklassen abzubilden.

Tab. 1 Betonrezeptur der AAB-Referenzbetone

Mix	Alumosilikat-Quelle			Alkali-Quelle		H_2O	BV	w/b	Gesteinskörnung		
	S	FA	MK	NaOH 50 %	Na-Si (3,3)				0/2	2/8	8/16
AAS	400	-	-	-	891)	116	12.0	0.45	684	511	513
AAFA	-	450	-	90	45	54	9.0	0.30	675	505	507
AAMK	-	-	150	75	225	2.25	3.75	1.24	727	543	545

1)Natriumsilikatlösung mit einen SiO_2/Na_2O-Verhältnis von 0,9

3.1 Ausgangsmaterialien

Für den Betonentwurf wurden Flugasche, Hüttensand oder Metakaolin als Alumosilikatquelle eingesetzt. Die Ca-armen Flugaschen wurden von Kraftwerken bereitgestellt. Der Hüttensand wurde von einem Zementhersteller zur Verfügung gestellt. Metakaolin und Silikastaub wurden über die jeweiligen Hersteller bezogen. Die chemische Zusammensetzung sowie der amorpher Phasenbestand der verwendeten Materialien ist in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2 Chemische Zusammensetzung der verwendeten Alumosilikatquellen, bestimmt mittels RFA-Analysen (Alle Angaben in M.-%)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	LOI	Amorpher Anteil
Metakaolin (MK)	49,83	46,78	0,74	0,11	0,13	0,06	0,12	0,20	0,98	96,0
Flugasche 1 (FA)	52,85	25,57	9,41	3,26	1,74	0,48	2,42	1,44	1,55	63,2
Flugasche 2 (FAA)	51,94	26,32	8,36	4,77	1,87	0,81	1,64	0,67	-	79,6
Hüttensand (S)	35,35	11,18	0,57	40,33	6,83	2,69	0,68	0,18	-	98,8
Silikastaub (SF)	96,91	0,58	0,23	0,23	0,51	0,19	0,74	0,26	1,92	99,5

Die reinen alkalisch-aktivierten Referenzbetone wurden durch Zugabe von flüssigem Natriumhydroxid (50 %ige oder 32 %ige Lösung) in Kombination mit einer Natriumsilikatlösung (SiO_2 /Na_2O-Verhältnis von 3,3) aktiviert. Die Dosierung wurde dabei auf die Zusammensetzung der Alumosilikatquelle abgestimmt (Tab. 1). Als Gesteinskörnung wurde Kies mit einem Größtkorn von 16 mm sowie lokal verfügbarer Flusssand eingesetzt. Die Verarbeitbarkeit wurde durch die Zugabe von Zusatzmitteln auf Basis von Ligninsulfonat angepasst.
Die Betonrezepturen wurden bindemittelspezifisch optimiert und variierten daher in Aktivatordosierung, Aktivatorkonzentration, w/b-Gehalt und Nachbehandlungsregime. Um dennoch die Vergleichbarkeit der Rezepturen zu gewährleisten, wurde für die Referenzbetone eine Konsistenzklasse F3 und eine Festigkeit zwischen 35 und 45 MPa als Mindestanforderung angestrebt.

Die Flüssig- und Feststoffkomponenten wurden für mindestens 3 min in einem 30 l Zwangsmischer oder einem 60 l Betonmischer gemischt. Die Zusatzmittel wurden nach 30 bis 60 s zur Mischung hinzugegeben. Im Anschluss wurde der Frischbeton in Stahlschalungen (AAS), Kunststoffschalungen (AAFA, AAMK) oder Holzschalungen (AAS, AAFA; AAMK) eingefüllt und auf einem Magnetvibrationstisch verdichtet. Alkalisch-aktivierte Metakaolin-Betone und alkalisch-aktivierte Hüttensand-Betone wurden vor dem Ausschalen 48 h unter Normklima gelagert. Alkalisch-aktivierte Flugasche-Betone wurden 48 h bei 75°C nachbehandelt (gekennzeichnet mit HC) oder unter Normklima gelagert (gekennzeichnet mit RT). Nach dem Ausschalen wurden alle alkalisch-aktivierten Betone in Folie gewickelt und bis zur Prüfung bei Normklima (20°C, 65% rel. LF) gelagert, um Schädigungen infolge Austrocknung zu vermeiden. Abweichend davon wurden die alkalisch-aktivierte Flugasche-Betone nachbehandelt bei Raumtemperatur ohne Folie und trocknend gelagert.

3.2 Versuchsdurchführung

Alle Versuche wurden an einer servohydraulischen Druckprüfmaschine des Typs walter+bai 102/3000 oder 102/4000 gemäß der spezifischen Prüfnorm durchgeführt. Abweichungen gab es bezüglich der Probekörpernachbehandlung (Abschnitt 3.1).

3.2.1 Druck- und Zugfestigkeit

Die Druckfestigkeit wurde an Zylindern der Größe 150x300 mm^3 in einem Alter von 28 Tagen ermittelt. Die dargestellten Ergebnisse sind Mittelwerte aus drei Einzelproben, ermittelt gemäß DIN EN 12390-3.
Die Spaltzugfestigkeit wurde nach 28 Tagen an Betonzylindern (150x300mm^3) gemäß DIN EN 12390-6 bestimmt. Die Prüfung der Biegezugfestigkeit erfolgte gemäß DIN EN 14651 an Balken der Größe 150x150x550 mm^3.

3.2.2 Elastizitätsmodul

Der Elastizitätsmodul wurde an Zylindern mit einem Durchmesser von 150 mm und einer Höhe von 300 mm gemäß DIN EN 12390-13, Verfahren A, nach 28 Tagen bestimmt. Die dokumentierten Ergebnisse wurden aus drei Einzelprüfungen gemittelt.

3.2.3 Spannungs-Dehnungs-Verhalten

Spannungs-Dehnungs-Linien unter kurzzeitiger Druckbeanspruchung wurden verformungsgesteuert mit einem Lastinkrement von 0,005 ‰/s in Anlehnung an die Vorgaben des RILEM TC 200-HTC belastet. Die vertikalen Verformungen wurden m. H. von je drei externen Cu-Ni Dehnmessstreifen (PL-90-11) mit einer Messlänge von 90 mm aufgenommen. Dazu wurden die Dehnmessstreifen alle 120° auf der Zylinderoberfläche mit einem Zwei-Komponenten Kleber befestigt und über eine ¼-Brücke mit dem Vishay-Handinstrument verbunden. Die Messdaten wurden im Sekundentakt aufgenommen und im Anschluss an die Prüfungen mit der aufgenommen Kraft zusammengeführt. Die dokumentierten Spannungs-Dehnungs-Linien wurden aus mindestens zwei Probekörpern à drei DMS gemittelt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Für die Modellbildung wurden sowohl experimentelle als auch Literaturdaten herangezogen, um bindemittelspezifische Korrekturfaktoren für standardisierte Materialmodelle der DIN EN 1992 durch nichtlineare Regression zu ermitteln. Die Kurvenanpassung und Regressionsanalysen wurden mit Origin Pro 2017 durchgeführt.

4.1 Zusammenhang zwischen Druck- und Zugfestigkeit

Zur Vereinheitlichung der Literatur- und Experimentdaten wurde die Regression an äquivalenten Zugfestigkeiten f_{ctm} und äquivalenten Druckfestigkeiten f_{cm} durchgeführt. Dafür wurden folgenden Annahmen (gemäß den Vorgaben der DIN EN 1992-1-1 bzw. des fib MC 2010) getroffen:

$$f_{ctm} = 0{,}9 \cdot f_{ctm,sp} = \frac{0{,}06 \cdot h^{0{,}7}}{1 + 0{,}06 \cdot h^{0{,}7}} \cdot f_{ctm,fl} \qquad (1)$$

Zur Ermittlung von Korrekturfaktoren, wurde ein bindemittelspezifischer Faktor a in der normativen Formulierung nach DIN EN 1992-1-1 (2) ergänzt und durch nicht lineare Regression bestimmt.

$$f_{ctm} = a \cdot (f_{cm} - 8MPa)^{2/3} \qquad (2)$$

Die Ergebnisse der Regressionsanalysen sind in Abb. 7 und Tab. 3 zusammengefasst.

Tab. 3 Korrekturfaktoren für den DIN EN 1992-1-1 zur Vorhersage der 28-Tage-Zugfestigkeit von der 28-Tage-Druckfestigkeit für verschiedene AAB-Betone

		AAFA_RT	AAFA_HC	Mix	AAS
DIN EN 1992-1-1	a	**0.28**	**0.30**	**0.32**	**0.37**
	R^2	0.439	0.244	0.981	0.384
	95 % LCL	0.25	0.27	0.31	0.35
	95 % UCL	0.31	0.33	0.33	0.40
	±	11 %	9 %	4 %	6 %

Abb. 7 28-Tage-Zugfestigkeit als Funktion der 28-Tage-Druckfestigkeit für verschiedene AAB-Betone aus der Literatur und eigenen Versuchen sowie die angepasste Formulierung nach DIN EN 1992-1-1.

4.2 Elastizitätsmodul

Für eine vereinheitlichte Datenbasis wurden folgende Annahmen getroffen. Die Formulierung $E_{cm,equi}$ bezieht sich auf den Elastizitätsmodul eines Betonzylinders mit der Größe 150 mm x 300 mm oder 100 mm x 200 mm. Winkler [44] demonstrierte in seinen Untersuchungen, dass der Einfluss der Probekörpergeometrie auf den experimentell bestimmten Elastizitätsmodul zu Abweichungen unter 3 % führt und damit vernachlässigbar klein ist. Unterschiede in den Prüfbedingungen konnten nicht berücksichtigt werden.

Zur Bestimmung von Korrekturfaktoren wurde der bindemittelspezifische Parameter α_B in das Prognosemodell des DIN EN 1992-1-1 (4) eingeführt und durch nichtlineare Regression für die verschiedenen AAB-Betone mit quarzitischer Gesteinskörnung bestimmt. Zusätzlich wurde für die Regressionsanalyse eine Unterscheidung in Literaturdaten und Experimentdaten vorgenommen, um so einen Bereich möglicher Eigenschaften definieren zu können.

$$E_{cm} = \alpha_B \cdot 22 \cdot (f_{cm})^{0,3} \qquad (4)$$

Die Ergebnisse der Regressionsanalysen sind in Abb. 8 und Tab. 4 zusammengefasst.

Tab. 4 Korrekturfaktoren für die DIN EN 1992-1-1 zur Vorhersage des 28-Tage Elastizitätsmodul von der 28-Tage-Druckfestigkeit für verschiedenen AAB-Betone

		AAFA_RT		AAFA_HC		AAS		Mix	
		Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
DIN EN 1992-1-1	α_B	**0.92**	**0.79**	**0.71**	**0.73**	**0.91**	**0.79**	**0.77**	**0.68**
	R^2	-0.593	0.464	0.617	0.282	0.329	0.557	-0.361	0.460
	95 % LCL	0.25	0.66	0.62	0.60	0.87	0.76	0.69	0.59
	95 % UCL	1.58	0.92	0.79	0.86	0.95	0.83	0.86	0.76
	±	73 %	17 %	12 %	18 %	4 %	5 %	11 %	13 %

Abb. 8 28-Tage-Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der 28-Tage-Druckfestigkeit für verschiedene AAB-Betone sowie die angepasste Formulierung nach DIN EN 1992-1-1

4.3 Spannungs-Dehnungs-Verhalten

Die experimentell ermittelten Spannungs-Dehnungs-Linien sind in Abb. 9 dargestellt. Die Unterschiede sind marginal. Es zeichnet sich allerdings ab, dass die Duktilität für Ca-arme AAB-Betone geringer ist als für Ca-reiche AAB-Betone, was sich in einem steileren Anstieg der Spannungs-Dehnungs-Linien äußert.

Für die Modellbildung wurden die Bruchdehnung und die Plastizitätszahl der AAB-Betone untersucht, mit Literaturdaten abgeglichen und über Regressionen angepasst um ein modifiziertes Modell der DIN EN 1992-1-1 zu gewinnen.

Abb. 9 Spannungs-Dehnungs-Linien von AAB-Betonen mit verschiedenen CaO-Gehalten, sortiert nach aufsteigendem CaO-Gehalt

Zur Klassifzierung der Duktilität von AAB-Betonen ist in Abb. 10 die Bruchdehnung in Abhängigkeit der Bruchspannung für verschiedene AAB-Betone aus eigenen Versuchen, aber auch aus Literaturdaten zusammengestellt. Für die Regressionsanalyse wurden die Versuchsergebnisse in Ca-arme AAB-Betone (Literatur- und Experimentdaten an wärme- und raumtemperatur-behandelten Ca-armen AAB-Betone) und Ca-reiche AAB-Betone (Literatur- und Experimentdaten für AAB mit hohen oder moderaten CaO-Gehalt) gegliedert und über eine lineare Funktion (4) angepasst. Sowohl für Ca-arme als auch Ca-reiche AAB ergab sich daraus ein konstanter Verlauf ($\varepsilon_{c1,m} = 2{,}32$ für Ca-arme AAB-Betone ($R^2 = 0$) und $\varepsilon_{c1,m} = 2{,}28$ für Ca-reiche AAB-Betone ($R^2 = 0$).

$$\varepsilon_{c1m} = a + b \cdot f_{cm} \qquad (4)$$

Abb. 10 Bruchdehnung in Abhängigkeit der Druckfestigkeit

In Abb. 11 ist die Plastizitätszahl in Abhängigkeit der Bruchspannung dargestellt. Dabei wurde die Plastizitätszahl gemäß (5) bestimmt, in Ca-arme und Ca-reiche AAB-Betone gruppiert und über eine lineare Regression bestimmt. Daraus ergibt sich für Ca-arme AAB-Betone $k_{EN} = 1{,}92 - 0{,}01 \cdot f_{cm}$ (R^2=0,07) und für Ca-reiche AAB-Betone $k_{EN} = 1{,}67 - 0{,}01 \cdot f_{cm}$ (R^2=0,20).

$$k_{EN} = 1{,}05 \cdot E_{cm} \cdot \frac{|\varepsilon_{c1,m}|}{f_{cm}} \quad (5)$$

Abb. 11 Plastizitätszahl k_{EN} in Abhängigkeit der Druckfestigkeit

5 Zusammenfassung

Eine Klassifizierung in Ca-arme und Ca-reiche AAB-Betone sowie eine zusätzliche Unterscheidung in wärmebehandelte und unbehandelte Ca-arme AAB-Betone sowie in AAB-Betone mit hohen oder moderaten Ca-Gehalt hat sich für die Modellbildung bewährt und wird weiterhin empfohlen, um bindemittelspezifische Eigenschaften zu berücksichtigen.

Eigene Versuchsdaten bestätigen den Trend der Literaturdaten. Die Zugfestigkeiten von AAB-Betonen übersteigen die aktuellen Prognosen der DIN EN 1992-1-1. Dabei überschreiten vor allem Ca-reiche AAB-Betone die Vorgaben des bindemittelspezifischen Faktors von 0,3 der nach der DIN EN 1992-1-1 definiert ist und zeigt so die verbesserten Zugeigenschaften von AAB-Betonen. Das Bestimmtheitsmaß R^2 der durchgeführten Regressionen ist mit Werten zwischen 0,24 und 0,4 auffällig niedrig und spiegelt so die große Schwankungsbreite aktuell verfügbarer Daten wider. Gemäß den Untersuchungen ist somit mit einer Schwankung der Werte um $\pm 30\ \%$ zu rechnen.

Im Falle des Elastizitätsmoduls unterschreiten AAB-Betone die Vorhersagen nach DIN EN 1992-1-1, was in einer deutlichen Abminderung der Eigenschaften (Korrekturfaktoren zwischen 0,68 und 0,91) resultiert. Weiterhin ist auffällig, dass Ca-arme AAB-Betone, nachbehandelt bei Raumtemperatur und AAB-Betone mit moderatem Ca-Gehalt mit Festigkeiten unter 40 MPa, nicht durch Anpassungen bisheriger Modelle abgebildet werden können.

Untersuchungen zu Spannungs-Dehnungs-Linien zeigen große Ähnlichkeiten zu Standardbetonen. Charakterisitsch für den ansteigenden Ast der Spannungs-Dehnungs-Linie ist eine erhöhte Sprödigkeit, die sich in verminderter Bruchdehnung

und einer geringeren Plastizitätszahl äußert. Zur Anpassung des bisherigen Modells der DIN EN 1992-1-1 wurden daher bindemittelspezifische Formulierungen für beide Eigenschaften vorgestellt. Das geringe Bestimmtheitsmaß der Regressionen ist mit der hohen Varianz der Versuchs- und Literaturdaten zu begründen. Die vorgeschlagenen Modellen dienen daher nur für grobe Abschätzungen des Materialverhaltens.

Für die detaillierte Auswertung der Versuchsdaten und weitere Untersuchungen zum zeitabhängigen Materialverhalten wird auf die zugrunde liegende Dissertation [1] verwiesen.

Sofern keine genaueren Daten zu mechanischen Eigenschaften einzelner AAB-Betonen verfügbar sind, können nach aktuellem Kenntnisstand folgende Annahmen getroffen werden:

Zugfestigkeit von AAB-Betonen

Die Zugfestigkeit von AAB-Betonen kann aus der 28-Tage-Druckfestigkeit abgeleitet werden:

$$f_{ctm} = a \cdot (f_{cm} - 8MPa)^{2/3}$$

Mit:

$a = 0{,}28$ *für Ca-arme AAB-Betone nachbehandelt unter Raumtemperatur und mit Festigkeiten zwischen* $13MPa \leq f_{cm} \leq 63MPa$

$a = 0{,}30$ *für wärmebehandelte Ca-arme AAB-Betone und mit Festigkeiten zwischen* $10MPa \leq f_{c,} \leq 82MPa$

$a = 0{,}32$ *für AAB-Betone mit moderaten Ca-Gehalten und mit Festigkeiten zwischen* $10MPa \leq f_{cm} \leq 82MPa$

$a = 0{,}37$ *für Ca-reiche AAB-Betone mit Festigkeiten zwischen* $9MPa \leq f_{cm} \leq 76MPa$

Erwartete Schwankung $\pm$ 30 %

Elastizitätsmodul von AAB-Betonen mit quarzitischer Gesteinskörnung

Der Elastizitätsmodul von AAB-Betonen kann gemäß folgender Formel aus der 28-Tage-Druckfestigkeit abgeschätzt werden:

$$E_{cm} = \alpha_B \cdot 22 \cdot (f_{cm})^{0,3}$$

Mit

$\alpha_B = 0{,}79$ für Ca-arme AAB-Betone nachbehandelt unter Raumtemperatur und mit Festigkeiten zwischen $40MPa \leq f_{cm} \leq 60{,}2MPa$

$0{,}71 \leq \alpha_B \leq 0{,}73$ für wärmehandelte Ca-arme AAB-Betone und mit Festigkeiten zwischen $10{,}3MPa \leq f_{cm} \leq 66{,}8MPa$

$\alpha_B = 0{,}68$ für AAB-Betone mit moderaten Ca- Gehalt und mit Festigkeiten zwischen $40MPa \leq f_{cm} \leq 80{,}4MPa$

$0{,}79 \leq \alpha_B \leq 0{,}91$ für Ca-reiche AAB- und mit Festigkeiten zwischen $8{,}6MPa \leq f_{cm} \leq 53{,}0MPa$

Erwartete Schwankungen $\pm$ 20 %

Spannungs-Dehnungs-Verhalten
Die Spannungs-Dehnungs-Linie von AAB-Betonen kann gemäß folgender Formel aus der 28-Tage-Druckfestigkeit und mit folgenden Anpassungen abgeschätzt werden:

$$\frac{\sigma_c}{f_{cm}} = -\left(\frac{k\cdot\eta-\eta^2}{1+(k-2)\cdot\eta}\right),\ \eta = \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{c1}}\right)$$

$k_{EN} = 1{,}92 - 0{,}01 \cdot f_{cm}$ und $\varepsilon_{c1,m} = 2{,}32$ für Ca-arme AAB-Betone
$k_{EN} = 1{,}67 - 0{,}01 \cdot f_{cm}$ und $\varepsilon_{c1,m} = 2{,}28$ für Ca-reiche AAB-Betone

1 Literatur

[1] Herrmann, A.*: Constitutive Mechanical Models for Concretes Based on Alkali-Activated Binders.* Dissertation in Vorbereitung. Leipzig.

[2] Herrmann, A., König, A., Dehn, F.*: Proposal for the classification of alkali-activated binders and Geopolymer binders.* Cement International 13 (2015), S. 62–69.

[3] Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Sobrados, I., Sanz, J.*: The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes.* Microporous and Mesoporous Materials 91 (2006), S. 111–119.

[4] Herrmann, A., Koenig, A., Dehn, F.*: Structural concrete based on alkali-activated binders: terminology, reaction mechanisms, mix design, and performance.* Structural Concrete (2017), S. 1–12.

[5] *Kumaravel, S., Girija, K.: Development of high-strength Geopolymer concrete.* Journal of Construction Enginerring, Technology & Management 4 (2014), S. 8–13.

[6] Diaz-Loya, E. I., Allouche, E.N., Vaidya, S.*: Mechanical properties of fly-ash-based Geopolymer concrete.* ACI Materials Journal 108 (2011), S. 300–306.

[7] Wu, Y. G., Cai, L. C., Fu, Y. W.*: Durability of green high performance alkali-activated slag pavement concrete.* Applied Mechanics and Materials 99-100 (2011), S. 158–161.

[8] *Fernández-Jiménez A.,* Palomo, A., Lopez-Hombrados, C.*: Engineering properties of alkali-activated fly ash concrete.* ACI Materials Journal 103 (2006), S. 106–112.

[9] Joseph, B., Mathew, G.*: Influence of aggregate content on the behavior of fly ash based Geopolymer concrete.* Scientia Iranica 19 (2012), S. 1188–1194.

[10] Ganesan, N., Indira, P. V., Santhakumar, A.*: Engineering properties of steel fibre reinforced geopolymer concrete.* Advances in concrete construction 1 (2013), S. 305–318.

[11] Bashar, I. I., Alengaram, U. J., Jumaat, M. Z., Islam, A., Santhi, H., Sharmin, A.*: Engineering properties and fracture behaviour of high volume palm oil fuel ash based fibre reinforced Geopolymer concrete.* Construction and Building Materials 111 (2016), S. 286–297.

[12] Hardjito, D., Rangan, B. V.*: Development and properties of low-calcium fly ash-based Geopolymer concrete*.

[13] Sarker, P. K.*: Bond strength of reinforcing steel embedded in fly ash-based geopolymer concrete.* Materials and Structures 44 (2011), S. 1021–1030.

[14] Noushini, A., Aslani, F., Castel, A., Gilbert, R. I., Uy, B., Foster, S.*: Compressive stress-strain model for low-calcium fly ash-basesd Geopolymer and heat cured Portland cement concrete.* Cement & Concrete Composites (2016).

[15] Thomas, R. J., Peethamparan, S.*: Alkali-activated concrete: Engineering properties and stress–strain behavior.* Construction and Building Materials 93 (2015), S. 49–56.
[16] Ng, T. S., Foster, S.*: Development of high-performance geopolymer concrete*.
[17] Rickard, W. D.A., Gluth, G. J.G., Pistol, K.*: In-situ thermo-mechanical testing of fly ash Geopolymer concretes made with quartz and expanded clay aggregates.* Cement and Concrete Research 80 (2016), S. 33–43.
[18] Olivia, M., Nikraz, H.*: Properties of fly ash Geopolymer concrete designed by Taguchi method.* Materials & Design 36 (2012), S. 191–198.
[19] Chi, M.*: Mechanical strength and durability of alkali-activated fly ash/slag concrete.* Journal of Marine Science and Technology 24 (2016), S. 958–967.
[20] Sofi, M., van Deventer, J. S. J., Mendis, P. A., Lukey, G.C.*: Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs).* Cement and Concrete Research 37 (2007), S. 251–257.
[21] Wongpa, J., Kiattikomol, K., Jaturapitakkul, C., Chindaprasirt, P.*: Compressive strength, modulus of elasticity, and water permeability of inorganic polymer concrete.* Materials & Design 31 (2010), S. 4748–4754.
[22] Douglas, E., Biladeau, A., Malhotra, V. M.*: Properties and durability of alkali-activated slag concrete.* ACI Materials Journal 89 (1992), S. 509–516.
[23] Yang, K.-H., Song, J.-K.*: Empirical Equations for Mechanical Properties of Ca(OH)2- Based Alkali-Activated Slag Concrete.* ACI Materials Journal 109 (2012), S. 431–440.
[24] Wardhono, A., Law, D. W., *Molyneaux, Thomas C. K.: Long term performance of alkali activated slag concrete.* Journal of Advanced Concrete Technology 13 (2015), S. 187–192.
[25] Bernal, S. A., Mejía de Gutiérrez, R., Provis, J. L.*: Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends.* Construction and Building Materials 33 (2012), S. 99–108.
[26] Collins, F. G., Sanjayan, J. G.*: Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete.* Cement and Concrete Research 30 (2000), S. 1401–1406.
[27] Ryu, G. S., Lee, Y. B., Koh, K. T., Chung, Y. S.*: The mechanical properties of fly ash-based Geopolymer concrete with alkaline activators.* Construction and Building Materials 47 (2013), S. 409–418.
[28] Shi, C., Krivenko, P. V., Roy, D. M.*: Alkali-activated cements and concretes.* London, New York: Taylor & Francis 2006.
[29] Belitsky, I. V.*: Design of slag-alkaline concrete mixes. In:* Glukhovsky, V. D., Krivenko, P. V., Krivenko, P. V. (Hg.): Alkaline cements and concretes. Proceedings of the first international conference held at the Scientific-Research Institute on Binders and Materials named after V. D. Glukhovsky, Kiev, Ukraine on 11 -14 October 1994. Kiev.
[30] Thakur, R.N., Ghosh, S.*: Fly ash based geopolymer composites.* Manufacturing and engineering properties: LAP LAMBERT 2011.
[31] Komljenovic, M.*: Mechanical strength and Young`s modulus of alkali-activate cement based binders. In:* Pacheco-Torgal, F., Labrincha, A., Leonelli, C., Palomo, A., Chindaprasirt, P., Torgal, F. P. (Hg.): Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes. Cambridge, England: Elsevier, S. 171–215.
[32] Purdon, A. O.*: The action of alkalis on blast furnace slag.* Journal of the Society of Chemical Industry 59 (1940), S. 191–202.
[33] Sarker, P. K., Haque, R., Ramgolam, K. V.*: Fracture behaviour of heat cured fly ash based Geopolymer concrete.* Materials & Design 44 (2013), S. 580–586.

[34] Lee, N. K., Lee, H. K.*: Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash/slag concrete manufactured at room temperature.* Construction and Building Materials 47 (2013), S. 1201–1209.
[35] Collins, F. G., Sanjayan, J. G.*: Workability and mechanical properties of alkali activated slag concrete.* Cement and Concrete Research (1999), S. 455–458.
[36] van Jaarsveld, J.G.D., van Deventer, J. S. J., Lukey, G.C.*: The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers.* Materials Letters (2003), S. 1272–1280.
[37] Xu, W., Lo, T. Y., Memon, S. A.*: Microstructure and reactivity of rich husk ash.* Construction and Building Materials (2012), S. 541–547.
[38] Neupane, K., Baweja, D., Shrestha, R., Chalmers, D., Kidd, P.*: Investigation on engineering properties of powder-activated Geopolymer concrete:* Proceedings of the 27th Biennial National Conference of the Concrete Institute of Australia in conjunction with the 69th RILEM Week Construction Innovations, Research into Practice, 30 August - 2 September 2015, Melbourne, Australia. Sydney: Concrete Institute of Australia, S. 1125–1138.
[39] Collins, F. G., Sanjayan, J. G.*: Effects of ultra-fine materials on workability and strength of concrete containing alkali-activated slag as the binder.* Cement and Concrete Research 1999 (1999), S. 459–462.
[40] *Provis, J. L., van Deventer, J. S. J.* (Hg.)*: Alkali activated materials.* State-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM 2014.
[41] Aydın, S., Baradan, B.*: The effect of fiber properties on high performance alkali-activated slag/silica fume mortars.* Composites Part B: Engineering 45 (2013), S. 63–69.
[42] Haider, G. M., Sanjayan, J. G., Ranjith, P. G.*: Complete triaxial stress–strain curves for geopolymer.* Construction and Building Materials 69 (2014), S. 196–202.
[43] Zhang, L., Ahmari, S., Zhang, J.*: Synthesis and characterization of fly ash modified mine tailings-based geopolymers.* Construction and Building Materials 25 (2011), S. 3773–3781.
[44] Winkler, H.*: About the mechanical properties of normal and high strength concretes under special consideration of the modulus of elasticity (in German: Über mechanische Eigenschaften von normalfestem und hochfestem Beton unter besonderer Berück- sichtigung des Elastizitätsmoduls).* Berlin: BAM 2010.

Sowoidnich, T., Bellmann, F., Damidot, D., Ludwig, H.-M.

Determination of a new metastable C-S-H equilibrium curve from the analysis of ion concentrations during C_3S hydration

1. Introduction

The chemical reaction between cement and water (i.e. hydration) leads to the formation of hydrate phases that are responsible for the strength development of concrete [1, 2]. As stated by Le-Chatelier, hydration is a dissolution-precipitation process [3] and the knowledge of the composition of the aqueous phase is a key for understanding hydration [4]. Because Ordinary Portland Cement (OPC) contains several phases [3, 5, 6], its major phase, tricalcium silicate (Ca_3SiO_5, C_3S in cement notation), is often used as model substance [7, 8].
Data on the composition of the aqueous phase are reported mainly for suspensions of C_3S with water (e.g. [4, 9-13]). However, detailed analysis of the C_3S hydration under paste conditions remains rare. However, the knowledge of the composition of the aqueous phase in pastes is fundamental for understanding the kinetics of reactions as it is not obvious to come back to paste from suspension. This is especially true since it is reported that dissolution rate and precipitation rate are dependent on the ion concentrations. Dissolution rate increases with decreasing ion activity product of the dissolving phase [14-23] whereas precipitation rate increases with increasing ion activity product (often expressed in relation to the solubility product as degree of supersaturation) of the precipitating phase [24-26]. The present study provides data for both suspension and paste hydration of C_3S to contribute to get further knowledge on hydration kinetics of C_3S.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Triclinic C_3S was synthesized by burning a mixture of calcium carbonate ($CaCO_3$, Merck, p.a.) and amorphous silica (SiO_2, Merck, p.a.) at 1550 °C for 3 times. Between each burning step and also at the end of the synthesis, C_3S was ground in a disc mill (made of zirconia). Chemical analysis and N_2-BET specific surface area are given in Table 1.

Chemical composition [m.-%]							**Free lime [m.-%]**	**SSA (BET) [m²/g]**
Ca	**Si**	**Al**	**Fe**	**Mg**	**Na**	**SO_3**		
72.3	26.3	0.2	0.1	0.3	0.02	0	0.1	0.619

Table 1: Chemical composition and Specific Surface Area (SSA) of the C_3S.

2.2. Experimental Process

Suspensions of C_3S with water were stirred with constant rate (Teflon® coated stirring bar) throughout the experiments at different liquid/solid ratios (by mass), i.e. l/s=15 and 50. C_3S pastes with l/s=0.8 were gently shaken to permit sedimentation.
Ion concentrations were analyzed by Inductively Coupled Plasma –Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES, Horiba, ActivaM) at λ=317.933 and 373.690 nm (Ca) and λ=251.611 nm (Si). For this purpose, aliquotes of suspensions were filtered (syringe filter, 0.45 µm pore size) whereas pastes were additionally centrifuged at 10,414 g (g=9.81m/s²) for 5 min before filtering. To stabilize the aqueous samples against precipitation (e.g. C-S-H, $CaCO_3$), a small amount of acid (5M HNO_3) was added after filtering. The measured concentrations were corrected taking this dilution (< 2 %) into account.
The degree of hydration was calculated from the measured calcium concentration evolved in the aqueous phase during C_3S hydration. For this purpose, the calcium ion concentration at point in time ([Ca(t)]) and the calcium concentration of the starting solution ([Ca(SL)]) were related to the initial total amount of calcium provided by C_3S according Eq. 1 (adapted from Barret and Bertrandie [9]). The calculations assume that C-S-H precipitation is negligible and Portlandite precipitation has not yet occurred.

Eq.1: $$\mathrm{DoH}\ (\%)=\left(1-\frac{[\mathrm{Ca}(0)]-([\mathrm{Ca}(t)]-[\mathrm{Ca}(SL)])}{[\mathrm{Ca}(0)]}\right)\frac{100}{3}$$

The initial concentration of calcium provided by C_3S ([Ca(0)]) yields:

Eq.2: $$[\mathrm{Ca}(0)]=\frac{m_{C3S,0}}{M_{C3S}}\cdot\frac{1}{V(SL)}$$

with initial mass of C_3S ($m_{C3S,0}$), molar mass of C_3S (M_{C3S}) and volume of the starting solution (V(SL)).
All experiments were carried out at 298 K.

3. Results and discussion

Figure 1: Time dependent development of Ca (filled symbols) and Si (open symbols) during C_3S hydration for A) l/s=0.8, B) l/s=15 and C) l/s=50.

Figure 1 shows the time dependent development of calcium and silicon ion concentrations in the aqueous phase during C_3S hydration for l/s=0.8 (Figure 1 A), 15 (Figure 1 B) and 50 (Figure 1 C).
Figure 1 shows well known features from literature for ion concentrations in the aqueous phase of hydrating C_3S [4, 9-11]. That is, calcium ion concentration increases over time until a maximum is reached. At this point Portlandite precipitates which causes a drop in calcium. At the same time of Portlandite precipitation silicon is increased. This behaviour is more pronounced with decreasing l/s ratio. Also the maximum calcium ion concentration decreases by increasing the l/s ratio in accordance to Barret and Bertrandie [9]. The time needed to reach the fast Portlandite precipitation period is longer with increasing l/s ratio.

Since calcium and silicon concentrations in the aqueous phase are related with each other, the plot of silicon against calcium improves the interpretation of the results. The plot of silicon against calcium for C_3S hydrated at various l/s ratios is shown in Figure 2.

Figure 2: Plot of Si against Ca for the different experiments. The inset shows the plot in more detail.

It can be seen that the data points differ at higher calcium concentrations (see inset of Figure 2). This behaviour leads to conclude that the l/s ratio has a strong impact on the aqueous phase composition.
The l/s ratio on the other hand influences the degree of hydration of C_3S. This means that reaching a similar calcium ion concentration for higher l/s ratios, more C_3S has to react. Taking this effect into account we can plot the data points keeping the degree of hydration at a limit of 5% (Eq. 1) as given by Figure 3.

As shown in Figure 3, the scatter in the data is much lower and the ion concentrations are more closely when the degree of hydration is limited to 5%. As a conclusion, it is not the l/s ratio that determines the aqueous phase composition, but the degree of hydration. As deduced by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy [27], the degree of hydration of a C_3S paste (l/s=0.5 T=298K) was determined to 2 % at the end of the induction period, i.e. at the early stage of hydration. The results of our study with the limitation of the degree of hydration of 5 % correspond, thus, to the early hydration of C_3S during the induction period. Therefore, the aqueous phase of C_3S hydrated under paste conditions is similar to suspension hydration.

Figure 3: Plot of Si against Ca for the experiments performed at different l/s ratios for degree of hydration of C_3S lower or equal to 5 %.

Because the evaluation of the data for a degree of hydration lower or equal 5 % shows similar behaviour, i.e. no impact of the l/s ratio can be seen, we can conclude that the hydration may be governed by the solubility of a metastable C-S-H phase immediately formed after contact of C_3S with water. Furthermore, it can be deduced that, at higher degree of hydration, this phase is transformed into a more stable C-S-H phase. The large scatter in the data at higher degree of hydration can be the result of a kinetic balance as described earlier (e.g. [4, 10, 11, 28-30]). However, this balance can only be between dissolution of the metastable C-S-H and stable C-S-H. Thus, our findings can be interpreted in the light of the 'protective layer theory' (e.g. [8, 31-35]) for the early hydration period of C_3S.

4. Conclusions

This work was aimed at gaining insights into the aqueous phase composition of C_3S, the main compound of OPC clinker. The aqueous phase was investigated in suspensions and pastes of C_3S.

The reported effects occurring in the aqueous phase of hydrating C_3S are supported by the current study. That is the formation of a maximum and minimum of calcium and silicon concentrations at the time of Portlandite precipitation. Additionally, the time needed for Portlandite precipitation is longer with higher the l/s ratios.

The plot of silicon against calcium in aqueous phase reveals a strong scatter with different l/s ratios. However, when the data are plotted only for degree of hydration lower than 5%, the data are very close, i.e. no influence of the l/s ratio can be observed anymore.

The large scatter in case of higher degree of hydration can be explained by a kinetic balance between dissolution and precipitation as described earlier [4]. But this interpretation is hardly to adapt to the case when the degree of hydration is below 5% because no differences can be observed between different l/s ratios. Therefore, we can conclude that the early hydration can rather be explained by the formation of a metastable C-S-H that governs the aqueous phase composition [31, 32].

References

1. Taylor, H.F.W., *Cement Chemistry*. 2nd ed. 1997: Thomas Telford, London.
2. Kurdowski, W., *Cement and Concrete Chemistry*. 2014: Springer Netherlands.
3. Le Chatelier, H.M., *Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*. 1904, Paris: Dunod.
4. Barret, P. and D. Bertrandie, *Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents: Ca[3]SiO[5] and beta Ca[2]SiO[4].* Journal de chimie physique, 1986. **83**(11-12).
5. Bogue, R.H., *Calculation of the Compounds in Portland Cement.* Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 1929. **1**(4): p. 192-197.
6. Törnebohm, A.E., *Ueber die Petrographie des Portland-Cements*. 1897: PA Norstedt.
7. Bullard, J.W., et al., *Mechanisms of cement hydration.* Cement and Concrete Research, 2011. **41**(12): p. 1208-1223.
8. Gartner, E.M. and J.M. Gaidis, *Hydration Mechanism, I*, in *Materials Science of Concrete*, J. Skalny, Editor. 1989, The American Ceramic Society: Westerville, OH.
9. Barret, P. and D. Bertrandie, *Importance of the liquid to solid weight ratio in the powdered solid-liquid reactions : Example drawn from cement constituent hydration.* Solid State Ionics, 1997. **101-103**(Part 1): p. 359-365.
10. Barret, P. and D. Bertrandie, *Comment on "Aqueous Solubility Relationships for Two Types of Calcium Silicate Hydrate".* Journal of the American Ceramic Society, 1988. **71**(2): p. C-113-C-115.

11. Damidot, D. and A. Nonat, *C3S hydration in diluted and stirred suspensions: (I) study of the two kinetic steps.* Advances in Cement Research, 1994. **6**(21): p. 27-35.
12. Fujii, K. and W. Kondo, *Hydration of Tricalcium Silicate in a Very Early Stage*, in *International Congress on the Chemistry of Cement ICCC*. 1968: Rio de Janeiro (Brazil). p. 362-371.
13. Flint, E.P. and L.S. Wells, *Study of the system CaO-SiO2-H2O at 30 C and of the reaction of water on the anhydrous calcium silicates.* Bureau of Standards Journal of Research, 1934. **12**(6): p. 751-783.
14. Dove, P.M. and N. Han, *Kinetics of Mineral Dissolution and Growth as Reciprocal Microscopic Surface Processes Across Chemical Driving Force.* AIP Conference Proceedings, 2007. **916**(1): p. 215-234.
15. Juilland, P., et al., *Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration.* Cement and Concrete Research, 2010. **40**(6): p. 831-844.
16. Lasaga, A.C., *Kinetic Theory in the Earth Sciences*. Princeton Series in Geochemistry, ed. H.D. Holland. 1998, Princeton: Princeton University Press.
17. Nicoleau, L., A. Nonat, and D. Perrey, *The di- and tricalcium silicate dissolutions.* Cement and Concrete Research, 2013. **47**(0): p. 14-30.
18. Bellmann, F., et al., *Dissolution rates during the early hydration of tricalcium silicate.* Cement and Concrete Research, 2015. **72**(0): p. 108-116.
19. Damidot, D., et al., *Calculation of the dissolution rate of tricalcium silicate in several electrolyte compositions.* Cement Wapno Beton, 2007(2): p. 57-67.
20. Damidot, D., et al., *Investigation of the early dissolution behavior of C3S*, in *12th International Conference on the Chemistry of Cement*. 2007: Montreal (Canada).
21. Damidot, D., et al., *Measurement and simulation of the dissolution rate of minerals in conditions close to cement paste: from gypsum to tricalcium silicate*, in *17. ibausil*. 2009: Weimar (Germany).
22. Damidot, D., et al., *Measurement and simulation of the dissolution rate at room temperature in conditions close to a cement paste: from gypsum to tricalcium silicate.* Journal of Sustainable Cement-Based Materials, 2012. **1**(3): p. 94-110.
23. Sowoidnich, T. and C. Rößler, *The influence of Superplasticizers on the Dissolution of C3S*, in *9th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, V.M. Malhotra, Editor. 2009: Sevilla (Spain).
24. Dirksen, J.A. and T.A. Ring, *Fundamentals of crystallization: Kinetic effects on particle size distributions and morphology.* Chemical Engineering Science, 1991. **46**(10): p. 2389-2427.
25. Kashchiev, D., *Nucleation: Basic Theory With Applications*. 2000: Butterworth Heinemann.
26. Mullin, J.W., ed. *Crystallization*. 4 ed. 2001, Reed Educational and Professional Publishing Ltd: Oxford.
27. Rodger, S.A., et al., *Hydration of Tricalcium Silicate Followed by 29Si NMR with Cross-Polarization.* Journal of the American Ceramic Society, 1988. **71**(2): p. 91-96.
28. Barret, P. and D. Bertrandie, *Saturated Solutions of Anhydrous Phases in the System Lime-Silica-Water: Example of beta-C2S.* Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(11): p. 3486-3492.
29. Nonat, A., *Interactions between chemical evolution (hydration) and physical evolution (setting) in the case of tricalcium silicate.* Materials and Structures, 1994. **27**(4): p. 187-195.

30. Nicoleau, L. and A. Nonat, *A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration.* Cement and Concrete Research, 2016. **86**: p. 1-11.
31. Stein, H.N. and J.M. Stevels, *Influence of silica on the hydration of 3CaOSiO2.* Journal of Applied Chemistry, 1964. **14**(8): p. 338-346.
32. Jennings, H.M., *Aqueous Solubility Relationships for Two Types of Calcium Silicate Hydrate.* Journal of the American Ceramic Society, 1986. **69**(8): p. 614-618.
33. Gartner, E., *Discussion of the paper “A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration,” by L. Nicoleau and A. Nonat, Cem. Concr. Res. 86 (2016) 1–11.* Cement and Concrete Research, 2017.
34. Gartner, E.M. and H.M. Jennings, *Thermodynamics of Calcium Silicate Hydrates and Their Solutions.* Journal of the American Ceramic Society, 1987. **70**(10): p. 743-749.
35. Bellmann, F., et al., *Improved evidence for the existence of an intermediate phase during hydration of tricalcium silicate.* Cement and Concrete Research, 2010. **40**(6): p. 875-884.

Authors:

Dr.-rer. nat. Thomas Sowoidnich
Bauhaus-Universität Weimar
F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Coudraystr. 11
99421 Weimar, Germany
thomas.sowoidnich@uni-weimar.de

Dr.-Ing. habil. Frank Bellmann
Bauhaus-Universität Weimar
F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Coudraystr. 11
99421 Weimar, Germany
frank.bellmann@uni-weimar.de

Prof. Dr. Denis Damidot
IMT Lille Douai
Université Lille 1
Département Génie Civil & Environnemental
941 rue Charles-Bourseul
59508 Douai, France
denis.damidot@imt-lille-douai.fr

Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig
Bauhaus-Universität Weimar
F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Coudraystr. 11
99421 Weimar, Germany
horst-michael.ludwig@uni-weimar.de

Trümer, A., Ludwig, H.-M.

Herstellung frostsicherer Betone unter Verwendung calcinierter Tone als Zementhauptbestandteil

1. Einleitung

Zahlreiche Veröffentlichungen, diverse Pilotprojekte sowie bereits zwei eigens zu diesem Thema abgehaltene internationale Konferenzen [1,2] zeugen davon, dass der Fortschritt der calcinierten Tone hin zu einer der weltweit dominierenden Gruppen unter den Kompositmaterialien für Zement nicht mehr aufzuhalten ist. Zu groß ist der Bedarf an zementgebundenen Baustoffen und zu gering die Zahl der nachhaltigen Verfahren für deren Produktion, als dass diese Entwicklung ein baldiges Ende nehmen wird [3,4]. Die Grundlagenuntersuchungen zur Calcinierung wie auch zur Aktivität dieser als Puzzolane einzustufenden Materialien belegen jedenfalls eine Vielzahl an wirtschaftlich sinnvollen Einsatzgebieten, in denen Zementklinker effektiv eingespart werden kann [5]. Die nun bestehende Herausforderung ist, diese Idee eines alternativen Zusatzstoffs in ein zweckmäßiges Herstellkonzept zu überführen und unternehmerisch umzusetzen. Dabei sind Fragen der Rohstoffqualität und -verfügbarkeit, der Art der Calcinierung und Aufbereitung und nicht zuletzt des Vermarktungsweges zu klären, die als Teile einer neu zu errichtenden Wertschöpfungskette nur lokal gelöst werden können.
Von übergeordneter Bedeutung für den regionalen Erfolg der calcinierten Tone ist die Frage der Dauerhaftigkeit der jeweiligen Betone. Diesem Thema wurde bislang wenig Beachtung geschenkt, was vor allem daran liegt, dass die bisherigen Stoffkonzepte eher anwendungsspezifisch auf Bauwerke mit geringer Exposition bzw. auf Gegenden mit gemäßigten Klimabedingungen ausgerichtet waren. Da in Deutschland mit seinen Frost-Tau-Perioden aber anspruchsvollere Bedingungen vorherrschen und massentaugliche Zemente für jede Art von Exposition einsatzfähig sein sollten, ist hier ein jedes für den Einsatz im Beton angedachte Bindemittelsystem zuallererst frostsicher zu entwerfen. Während die calcinierten Tone in den Beanspruchungsarten Chlorideindringen, Sulfatangriff und Alkali-Kieselsäure-Reaktion vorrangig als positiv für die Widerstandsfähigkeit des mit ihnen hergestellten Betons bewertet werden können, zeigen bisherige Frostversuche eher kritische Ergebnisse [5]. Hier scheint es eine große Abhängigkeit von der Qualität des Tonrohstoffs zu geben, die hinsichtlich der geforderten Robustheit von Systemen mit calcinierten Tonen abgebaut werden muss. Ohne einen ausreichenden Frostwiderstand im Beton ist ein flächendeckender Einsatz calcinierter Tone in der deutschen Bauindustrie schwer vorstellbar, zumal das Angebot konkurrierender Kompositmaterialien wie der Flugasche oder dem Hüttensand hierzulande momentan noch etwas größer ist als in den wirtschaftlich weniger entwickelten Teilen der Erde.
Die vorliegende Studie hatte vor dem Hintergrund der noch offenen Fragen zur Dauerhaftigkeit zum Ziel, den Einfluss verschiedener calcinierter Tone auf den Frost-/ Frost-Tausalz-Widerstand von Beton zu untersuchen. Als normgerechte Möglichkeit zur Verbesserung der Performance wurde auch die Interaktion mit Luftporenbildnern untersucht. Die ohne und mit künstlich eingetragenen Luftporen hergestellten Betone wurden zur Einordnung in die Expositionsklassen XF3 und XF4 mittels CF/CIF- bzw. CDF-Test geprüft. Das heißt, dass auch der Frost-Tausalz-Widerstand bei Einsatz von calcinierten Tonen untersucht wurde.

2. Untersuchungen

2.1 Tonmaterialien und Calcinierung

Für die Untersuchungen wurden drei Tone ausgewählt, die sich vor allem in der Tonmineralart unterscheiden und schon in früheren Studien untersucht wurden [5]. Hierbei handelt es sich um ein kaolinitisches, ein illitisches und ein montmorillonitisches Material, die im Folgenden mit den Buchstaben „K“, „I“ und „M“ bzw. mit dem Zusatz „c“ für das calcinierte Produkt abgekürzt werden. Die mittels Röntgenfluoreszenzanalyse an einem XRF-Spektrometer Orbis_PC der Firma EDAX/AMATEK bestimmten chemischen Zusammensetzungen der Rohtone sind in Tabelle 1 aufgeführt. Tabelle 2 enthält die mineralogischen Zusammensetzungen, die mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) an einem Siemens D5000 unter Verwendung von CuKα-Strahlung und anschließender Rietveld-Auswertung mit der Software Autoquan ermittelt wurden.
Die Calcinierung der Tone erfolgte in einem Labordrehrohrofen FDHK-3-100/1000/1550 der Firma Linn High Therm unter indirektem Wärmeeintrag über die Rohrwand. Das Drehrohr selbst bestand aus einer Ni/Cr-Legierung und war 2 m lang. Die Durchlaufzeit wurde über Justierung des Neigungswinkels und der Drehzahl auf circa 10 min eingestellt. Die maximalen Innenraumtemperaturen betrugen 800°C (K) bzw. 900°C (I+M). Anschließend erfolgte eine Kühlung an Luft und eine mechanische Aufbereitung in einer Laborkugelmühle auf eine Feinheit von < 63 µm.

Tab.1: Chemische Zusammensetzungen der untersuchten Tone /%

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	K_2O	Na_2O	GV	total
K	53,5	32,1	0,3	0,1	0,2	0,12	0,23	0,01	14,17	100,7
M	50,7	15,7	5,5	5,7	3,3	0,30	2,26	0,40	16,21	100,1
I	62,8	14,8	5,7	1,7	2,4	0,72	4,11	1,63	5,6	99,5

Tab.2: Mineralogische Zusammensetzungen der untersuchten Tone /%

	Kaolinite	Montm.	Illite	Muscovite	Quartz	Feldspar	Calcite	Chlorite
K	86				14			
M	5	62		10	14	3	6	
I			47	7	27	15		4

2.2 Methoden

Für die Betonversuche wurde ein CEM I 42,5 R mit den hergestellten calcinierten Tonen im Verhältnis 70:30 gemischt. Als Referenzkompositmaterial wurde ein handelsübliches Hüttensandmehl mit in die Serie aufgenommen. Die verwendeten Betonrezepturen sind in Tabelle 3 aufgelistet. Diese orientierten sich an den Mindestforderungen der DIN 1045-2 für Betone der Expositionsklasse XF3 bzw. XF4. Der Eintrag der künstlichen Luftporen wurde mittels des LP-Bildners MasterAir 178 der Firma BASF realisiert, bei dem es sich um ein synthetisches Tensid handelt.
Die frisch hergestellten Betone wurden hinsichtlich Luftgehalt mittels LP-Topf und Verarbeitbarkeit mittels Verdichtungsmaß geprüft. Danach wurden 150mm-Würfel für die Druckfestigkeitsprüfung und halbe Würfel für die Frost-(Tausalz)-Tests hergestellt. Die Lagerung erfolgte 24 Stunden in der Form, 6 Tage in Wasser und 49 Tage an der Raumluft. Die Anhebung des Prüfalters auf 56 Tage ist der teils langsamen Reaktion der calcinierten Tone geschuldet. An dieser Stelle wird von der Prüfvorschrift des CF/

CIF- bzw. CDF-Tests abgewichen, bei der regulärer eine Vorlagerung von 28 Tagen vorgesehen ist.

Tab.3: Gewählte Betonzusammensetzungen und daran durchgeführte Untersuchungen

Serie	Expo-sitions-klasse	Zement-gehalt* [kg/m³]	w/z*	Gesteins-körnung	Frisch-luft-gehalt [Vol.-%]	Frost-(Tausalz)-Prüfung	weitere Untersuchungen
1	XF3	320	0,50	natürlich, Sieblinie A16/B16	-	CF/CIF	Verdichtungsmaß (nur Serie 1), Frischluftgehalt, Druckfestigkeit
2	XF3	300	0,55		≥ 4,5**	CF/CIF	
3	XF4	320	0,50		≥ 4,5**	CDF	

* …z = CEM I + Kompositmaterial
**…mit Luftporenbildner hergestellt

3. Ergebnisse
3.1 Konsistenz und Festigkeit

Abbildung 1 (links) gibt die Verarbeitungseigenschaften der Frischbetone ohne LP-Mittel anhand des Verdichtungsmaßes wieder. Darin wird die versteifende Wirkung der calcinierten Tone deutlich, wobei die Mischung mit dem gebrannten kaolinitischen Ton die mit Abstand schlechteste Verarbeitbarkeit aufweist. Für die meisten Anwendungen wäre ein solcher Beton nur mit erheblichem Fließmitteleinsatz einsetzbar.

Abb.1: Konsistenzen (nur Serie 1) und 56d-Druckfestigkeiten $f_{c,cube}$ der untersuchten Betone

Die Druckfestigkeiten der drei Serien im Prüfalter von 56 Tagen sind in Abbildung 1 (rechts) dargestellt. Darin wird zunächst der unterschiedliche Einfluss der untersuchten Kompositmaterialien deutlich, wobei vor allem der calcinierte Bentonit (cM) hohe Festigkeitsbeiträge liefert. Überraschenderweise zeigt der calcinierte kaolinitsche Ton (cK) keine überdurchschnittlich hohe Aktivität, was auf einen unvollständigen Umsatz bei der Calcinierung zurückgeführt wird. Im System mit künstlichen Luftporen relativieren sich die Unterschiede, und die Festigkeiten sinken erwartungsgemäß ab.

Trotzdem erreichen alle Betone die für die jeweilige Expositionsklasse geforderten Werte von ≥ 45 N/mm² (Serie 1), ≥ 30 N/mm² (Serie 2) bzw. ≥ 37 N/mm² (Serie 3).

3.2 Wirkung des LP-Mittels

Zielwert für die Herstellung von LP-Beton waren die in der DIN 1045-2 geforderten 4,5 Vol.-% Frischluft für Mischungen mit einem D_{max} von 16 mm. Abbildung 2 zeigt, dass dieses Kriterium für alle Betone bis auf diejenigen mit calciniertem Kaolin erfüllt wurde. Deutliche Unterschiede waren hierbei in der aufzuwendenden LP-Mittel-Menge zu verzeichnen. War diese bei den Mischungen mit calciniertem illitischen Ton und Bentonit noch leicht erhöht, fiel der notwendige Bedarf beim calcinierten kaolinitischen Ton schon drastisch aus. Dies erklärt auch die Nichteinhaltung des Zielwertes, da bei weiterer Zusatzmitteldosierung keine Steigerung im Frischluftgehalt mehr möglich war. Nochmals deutlich verschärft zeigt sich der beschriebene Trend in der Serie 3, bei der der w/z-Wert gegenüber den LP-Betonen der Serie 2 um 0,05 niedriger lag. Hierbei bestätigt sich, dass höhere Wassergehalte und eine damit einhergehende weichere Konsistenz zur Stabilisierung der Luftporen beitragen [6]. Letzteres scheint auch die Hauptursache des allgemein hohen LP-Mittel-Bedarfs der Mischungen mit calcinierten Tonen zu sein, wie der Vergleich mit den gemessenen Verarbeitungseigenschaften in Abbildung 1 (links) zeigt.

Abb.2: Luftgehalte der frischen Betone und eingesetzte LP-Mittel-Mengen

3.3 Frost- und Frost-Tausalz-Beständigkeit

Abbildung 3 zeigt die infolge der Frost-Tau-Wechsel Beaufschlagung auftretenden Abwitterungsmengen der mittels CF-Test geprüften Betonserien 1 und 2. Hierin wird eine große Spannbreite an Ergebnissen erkennbar, wobei alle Betone innerhalb der geforderten Grenzen für frostsichere Betone liegen. denen es aber an klaren Trends fehlt, weder hinsichtlich des Einflusses der calcinierten Tone noch der Wirkung der künstlich eingebrachten Luftporen. Innerhalb der Serie 1 ohne LP-Bildner liegen die Betone mit calcinierten Tonen zwischen dem Beton mit hüttensandhaltigen Zement und dem am günstigsten abschneidenden CEM I-Beton. Erwartungsgemäß ist der Metakaolin (cK) am besten zu bewerten, während der Metaillit (cI) am schlechtesten abschneidet. Eine ähnliche Reihung ergibt sich auch bei der Serie 2 mit LP-Bildnern, wobei das relativ schlechte Abschneiden des CEM I – Betons nicht interpretierbar ist.

Abb.3: Abwitterungen im CF-Test der Betonserien 1 (ohne LP) und 2 (mit LP)

Abbildung 4 zeigt, dass durch die Frostbelastung der relative dynamische E-Modul der Betone ohne LP-Bildner (Serie 1) derart absinkt, dass die meisten der geprüften Systeme den Forderungen der Expositionsklasse XF3 nicht genügen. Lediglich der Beton mit calciniertem kaolinitischen Ton ist hier positiv zu bewerten, was einem besonders geringen Kapillarporenanteil zugeschrieben wird. Am schlechtesten schneidet wiederum der Beton mit calcinierten Illit ab. Werden nun künstliche Luftporen ins System eingebracht (Serie 2), fällt der Grad der inneren Schädigung unabhängig vom betrachteten Zement, auf null ab. Entsprechend liegen alle Kurven des dynamischen E-Moduls auf der 100%-Marke, weswegen auf deren grafische Darstellung verzichtet wird. Der über das gesamte Betonvolumen wirkende innere Schädigung steht anders als in der Oberflächenschicht ein weitgehend durchhydratisiertes Zemensteingefüge gegenüber, dessen Kapillarporennetz durch die künstlich eingebrachten Luftporen unterbrochen wird. Diese positive Wirkung wird durch keinen der verwendeten Kompositzemente beeinträchtigt.

Abb.4: Innere Schädigung im CIF-Test der Betonserie 1 (ohne LP)

Abb.5: Abwitterung im CDF-Test der Betonserie 3 (mit LP)

Anders als im XF3-Bereich sind Betone der Expositionsklasse XF4 nach DIN 1045-2 zwingend als LP-Beton auszuführen. Die entsprechend hergestellte Serie 3 durchlief den unter Tausalz-Beaufschlagung ablaufenden CDF-Test, dessen Ergebnisse in Abbildung 5 dargestellt sind. Zwar halten alle Betone, wie zuvor in den CF-Tests, den geforderten Grenzwert der Abwitterung ein (1500 g/cm²). Allerdings ist auch dieses Mal eine starke Schwankungsbreite festzustellen, wobei die Mischungen mit calciniertem illitischem Ton und Bentonit nur geringfügige Abweichungen zur Referenz zeigen und damit besser zu bewerten sind als der hüttensandhaltige Zement. Dass gerade der calcinierte Kaolin die größten Abwitterungen aller Kompositmaterialien hervorruft, mag auf seine bereits erwähnte unzureichende Calcinierung zurückzuführen sein. Diese führt zu einem Verbleib von tonigen Bestandteilen im Material, welche unter den verschärften Bedingungen der Frost-Tausalz-Beanspruchung besonders nachteilig erscheint.

4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Studie wurden Betone mit Kompositzementen untersucht, die zu 30 % aus calciniertem Ton bestanden. Die durchgeführten Versuche an thermisch aktiviertem kaolinitischen, illitischen und montmorillonitischen Ton zeigten, dass solche Materialien die Verarbeitbarkeit des Frischbetons verschlechtern, während ihr Einfluss auf die Festigkeit je nach Reaktivität durchaus positiv gegenüber einem reinen CEM I-System sein kann. Die zum Teil sehr steife Konsistenz der Betone mit calciniertem Ton führte zu einem erhöhten Bedarf an LP-Bildnern zur Herstellung von Luftporenbeton. Besonders drastisch war dieser Effekt bei der Verwendung von calciniertem Kaolin, bei dem die Einstellung des normativ geforderten Frischluftgehaltes im Beton trotz sehr hoher Dosiermengen des LP-Bildners knapp verfehlt wurde.
Bei der Prüfung des reinen Frostwiderstandes führte der Einsatz calcinierter Tone zu höheren Oberflächenabwitterungen gegenüber der Referenz (CEM I). Gegenüber dem hüttensandhaltigen Zement schnitten aber alle Systeme mit calcinierten Tonen besser ab. Hinsichtlich der inneren Schädigung von LP-freien Betonen (Serie 1) bestand einzig der durch einen sehr geringen Kapillarporenraum gekennzeichnete Beton mit calciniertem Kaolin den Test. Bei dieser Prüfung war der Effekt des künstlichen Luftporeneintrags am deutlichsten, da der Abfall des dynamischen E-Moduls aller untersuchter LP-Betone auf null reduziert werden konnte. Im CDF-Test unter Frost-Tausalz-Belastung wurde von allen Betonen der Grenzwert eingehalten, auch wenn der hohe Abwitterungswert der Mischung mit calciniertem Kaolin überraschte. Dies wird auf die negative Wirkung verbleibender Tonpartikel infolge einer unzureichenden Calcinierung zurückgeführt und zeigt die Relevanz der Herstellung der calcinierten Tone für deren spätere Anwendungseigenschaften.
Schlussfolgernd ist festzustellen, dass der Frost- und der Frost-Tausalz-Widerstand mit calcinierten Tonen hergestellter Betone starken Schwankungen unterworfen sind. Diese werden vor allem durch die unterschiedliche Qualität der Rohtone wie auch durch die Bedingungen bei der Calcinierung hervorgerufen. Prinzipiell steigt die Widerstandsfähigkeit mit dem thermischen Umsatzgrad der Tone wie auch mit der erzielten Puzzolanität. Bei Beachtung dieser Einflussgrößen können auch mit calcinierten Tonen Betone mit hohem Frost- und Frost-Tausalz hergestellt werden.

Literatur

[1] Scrivener, K.; Favier, A.: *Proceedings of the 1st international Conference on Calcined clays for sustainable concrete (Lausanne)*. Springer, Dordrecht (2015).

[2] Martirena, F.; Favier, A.; Scrivener, K.: *Proceedings of the 2nd international Conference on Calcined clays for sustainable concrete (Havana)*. Springer Netherlands; Imprint: Springer, Dordrecht (2018).

[3] Ludwig, H.-M.: *Neuartige Bindemittel - Die Zeit nach dem Portlandzement*. In: Nolting, Ulrich; Dehn, Frank; Haist, Michael; Link, Julian; Betone der Zukunft. KIT Scientific Publishing, Karlsruhe (2018).

[4] Scrivener, K. L.; John, V. M.; Gartner, E. M.: *Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO2, cement-based materials industry*. UNEP, Paris (2016).

[5] Trümer, A.; Ludwig, H. M.: *Calcinierte Tone als puzzolanischer Betonzusatzstoff*. In: Deutscher Ausschuss für Stahlbeton; 58. DAfStb-Forschungskolloquium (2017).

[6] Dodson, V. H.: *Concrete Admixtures*. Springer US; Imprint; Springer, Boston, MA (1990).

Ansprechpartner:

M.Sc. André Trümer
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11

99421 Weimar

andre.truemer@uni-weimar.de

Authors: Milanesi, C., Giaccio, G., Falcone, D., Giovambattista, A. and Zerbino, R.

Alkali Silica Reaction in concrete: the Argentinian experience

1. Introduction

Alkali Silica Reaction (ASR) has been studied for more than 80 years and has been reported in more than 50 countries around the world. The mineralogical composition of the aggregates is one of the main factors affecting ASR, amorphous silica (opal), chalcedony, cristobalite, tridymite and volcanic glass appear as the reactive components leading to a rapid or normal reaction rate, showing visible signs of reaction in concrete at ages as low as 1 year, depending on the surrounding environment. Other aggregates, as those composed by granitic and metamorphic rocks, that include mineral species as polycrystalline and strained quartz, need very long induction periods usually higher than 10 years [1, 2]. Different levels of damage and cracking appear in concrete microstructure according to the kinetic of ASR. Rapid reaction rates induce internal stresses at the interfaces and cement pastes, producing micro and macrocraks. On the other hand, in concretes with strained quartz, the reactions are localized inside the aggregates in reactive zones (intercrystals), where pore solution can reach. This process takes place very slowly and the attack is not generalized all around the aggregate surface [1, 2, 3, 4].

Argentina is an extended country where a large variety of aggregates is available even in the same region. More than 100 examples of structures, placed in regions with different climates, damaged by ASR have been reported since 1950 [5]. Many tests on mortar or concrete involving different temperatures, alkali contents, and sample volumes have been studied in order to find the most suitable conditions for the evaluation of reactive aggregates. This paper summarizes the present knowledge and design criteria adopted in Argentina in order to avoid or mitigate ASR in concrete.

2. Background

2.1 Applied standard methods

More than 60 years have passed since the first case of a concrete structure damaged by ASR in Argentina was verified. It was the pavement of the La Plata - Punta Lara road, built in 1949-1950. The combination of cements with high alkali content (greater than 1%), reactive sands from the Paraná River and favourable humidity conditions gave rise to ASR. This led to the first local and systematic studies on ASR that were performed at the LEMIT since 1956 [5].

In 1964, the Argentinian Project for Regulation of Concrete Structures, PRAEH, established prescriptions to avoid it. Later, new methods were incorporated improving the criteria for evaluation and prevention of the reaction. Since 2012, the CIRSOC 201-2005 Code [6] admits the evaluation of structures in service as a reference element to prevent damage by ASR. In this section, the historical development of the methods used for the detection and prevention of ASR in Argentina is summarized.

Initially the IRAM 1637 Mortar Bar Method (similar to ASTM C227) was used following the recommendations of the U.S. Bureau of Reclamation and the ACI, and the criteria to prevent ASR were incorporated into the PRAEH, 1964. IRAM 1637 had a great historical importance; it was applied for many years to evaluate many structures as the Dike Salto Grande (1963) on the Uruguay River, the Paraná - Santa Fe Subfluvial Tunnel (1965), the Nihuil Dam, the El Chocón Dam, the Ezeiza Airport, among others. Its results correlate well with the experience in the case of rapid reaction aggregates, but it does not detect slow reactivity. In addition, it has the disadvantage that it requires a long time (6 to 12 months) before defining aggregate reactivity degree.

In the 80', in South Africa appeared evidences of ASR in concrete dams with 50 years in service. These structures had been constructed with granitic aggregates which satisfactorily passed the evaluation with the ASTM C-227 standard. Studies conducted at the NBRI showed that the stressed quartz contained in the aggregates produces slow ASR. The accelerated test method on mortar bars was applied in Argentina since 1988, IRAM 1674 [7] (ASTM C-1260). Although the NBRI method is safe and detects in some cases the slow reaction, it can also classify as potentially reactive some innocuous aggregates. Thus, different alternatives were proposed. One of them, the concrete prism method developed in Canada was adopted as IRAM 1700 [8] (ASTM C 1293-95). In Argentina, the use of IRAM 1674 and 1700 methods was generalized.

The CIRSOC 201-2005, considering the recommendation of the PCA and the ACPA of 1998, incorporates as a criterion to prevent ASR the performance of structures in service, the petrographic analysis, IRAM 1649 [9] (ASTM C-295), and the IRAM 1674 and IRAM 1700 methods. The IRAM 1874-02 standard [10] "*Aggregates for concretes. Evaluation of structures in service.*" does not have an equivalent ASTM standard and was developed locally. It establishes the conditions for which, the antecedents of the behaviour in service of the aggregates used in an existing structure can be used to evaluate if aggregates of the same composition and origin will produce potential ASR in a new structure to be built.

2.2 Typical reactive aggregates

In Argentina there is a large variety of aggregates. Many of them have minerals that can react with the alkalis. Some typical reactive aggregates characteristic from different regions are descripted as follows:

- Basalts from Entre Ríos, Corrientes and Misiones provinces (Mesopotamia): these are rocks with low percentages of volcanic glass, tridymite and cristobalite and montmorillonite type clays.
- Gravel and sands from Uruguay and Paraná rivers: these aggregates may contain particles consisting of opal, micro or cryptocrystalline bands of chalcedony alternating with opal bands, and sandstones cemented with opal.
- Siliceous orthoquartzite from Chaco and Corrientes provinces: these very reactive compact fine to medium-grained rocks consist of quartz grains embedded in a groundmass of opal, chalcedony and microcrystalline quartz.
- Granitic crushed stone, centre of Buenos Aires Province: these slow reactive rocks are composed by feldspars (orthoclase and plagioclase), quartz, micas, epidote, zircon and dark minerals. Strained quartz grains can show undulatory extinction.
- Gravels and sands from the West and South region: this area is influenced by the geological formation of the Cordillera de los Andes. The most significant reactive

component is the volcanic glass. Rocks containing cristobalite and tridymite in metastable conditions and stressed quartz can also be found. Gravel deposits on the sea coast of Patagonia were originated from the rocks of these mountains.

Fig.1: Relationships between the results of different expansion test of Argentinian aggregates.

Fig. 1 compares expansion test results obtained with IRAM 1674 and 1700 standard methods for different aggregates from Argentina. It can be seen that the mortar bar test can give some false positive results for aggregates with minerals as chalcedony or strained quartz. In addition, the 52 weeks expansion of concrete prisms stored at 38°C is plotted vs. the 13 weeks expansion of similar prisms cured at 60°C, which is an alternative accelerated test included in the last version of the IRAM 1700 Standard.

2.2 Selected cases

In Argentina, most of significant concrete structures were built in the second half of the XX century and the code including rules to prevent ASR was available since 1964. Nevertheless, there were some structures with significant ASR damage. This section presents some cases of damaged structures that show the criteria that an engineer should use when projecting a concrete structure. In addition, the cases of a dam where uncommon precautions were taken to prevent ASR and a pavement where control in the concrete alkali loading was adopted as inhibitory strategy are briefly commented.

2.2.1 ASR damaged structures

The **concrete bases** for the towers of the high voltage transmission line Salto Grande – Ezeiza, located at the Entre Ríos Province, were built with an 18 MPa compressive strength reinforced concrete. In service since 1978, they showed a high level of ASR damage in 1984. Despite the estimated Na_2O_{eq} content in cement ranged between 0.2 and 0.6%, the high humidity and important average temperatures, and the use of gravel and sands with presence of opal, chalcedony, sandstones cemented with opal and stressed quartz, enhanced the development of ASR pathology consisting of numerous erratic fissures. In 1996, the crack openings ranged from 0.01 to 0.9 mm, in some bases exceeded 0.9 mm and in three cases they had 4 to 9 mm. ARS was confirmed by macroscopic observation of the structures and by core evaluations (microscopy, X-ray and residual expansion). At present, a few very affected bases were rebuilt and the rest are in service with periodic maintenance.

In Bracho, Tucumán Province, close to the Salí River, there is a thermoelectric plant with three turbines on **concrete blocks** supported on piles. They were built between 1995 and 2002. During the rainy season, the groundwater reaches 0.50 m below the

level of the floor of the plant. Two turbines have the basements above the groundwater but the third is in contact with water. The concrete volumes are approximately 400, 150 and 1000 m^3 respectively. In 2006, cracks were observed on the blocks and, although no cracks were found inside, ASR was confirmed by microscopic observation. The aggregates were potentially reactive with alkalis; their main components are quartzites and siliceous sandstones. The cements were not alkali resistant, the average cement contents were near 270 kg/m^3, and the soluble alkalis varied between 1 and 1.5 % (exceptionally 2%) by weight of cement. Residual ASR tests performed during 2011-2012 showed similar behaviour in all concretes, indicating that they still have some capacity to develop ARS expansions. However, the degree of ARS and the existing damages are different according to the dimensions and the humidity of concretes. The damage is higher in the structure with the greatest volume in permanent contact with the groundwater. On the contrary, in the other plants there is no significant ASR.

Pavements are structures particularly sensitive to ASR. The paving slabs at Camba Punta Airport (Corrientes) are a typical example of ASR deterioration produced by the use of aggregates from the Mesopotamia Argentina. In service since 1960, worrying signs of deterioration were detected in 1978. Observed pathologies include slab edge lifting, erratic cracks, concrete spalling, joint closures, among others. The deterioration level was very important in 1985. Ordinary Portland cements from various sources were used, estimating the Na_2O_{eq} content between 0.6% and 1%. The used coarse aggregates were basalt, quartzite, sandstone and gravel and the sands contained opal and chalcedony. The reactive material was provided by sandstones and quartzites cemented with opal and chalcedony. Another case of ARS is the RN127 pavement between Federación (Entre Rios) and Cuatro Bocas (Corrientes); while many sectors are in good conditions, in other parts there is an important ASR pathology, with slabs containing abundant cracks, and closure of joints appears. Crushed basalt was used as coarse aggregate, being the main reactive minerals volcanic glass and cristobalite. ASR damage was associated to the cement alkali content used in different sectors.

ASR damage was also found in the **interior columns** of a building, built near 1950s in the Buenos Aires city. The Central Hall, at the ground floor, has columns whose cross section and height are greater than 1 and 9 m, respectively. For architectural reasons, these columns were covered with masonry of ceramic brick and granitic stone cladding. In 1998, stone cladding that covered some columns came off. The masonry that covered these columns was removed and significant cracking was revealed on the surface of concrete columns. Initially, the fact that some stone plates came off and cracks were found in the columns was attributed to structural causes. Nevertheless, in 1999, a new study concluded that the cracks had been caused by ASR. The used aggregates were fine-grained sandstone cemented by amorphous silica, chalcedony and strained quartz in lower proportions. The alkalis were derived from the cement itself. The cement contents ranged between 255 and 306 kg/m^3 and equivalent alkalis, as weight percent of cement content, ranged between 0.42 and 1.18 %. The most severe damage occurred in columns with a cross section greater than 1 m^2, covered with masonry of ceramic brick and granitic stone cladding. The concrete volume and the linings have undoubtedly maintained the humidity conditions required for ASR to take place during the early ages of the structure. The analysis of the crack pattern and microscope observations showed that cracks had occurred long ago; the reaction is not presently increasing as the concrete moisture is not enough to trigger the process.

2.2.2 ASR inhibition measures

The hydroelectric central of Piedra del Águila dam, located on the Limay River, is an example of extreme preventions against ASR in a structure with high strategic implications. The total volume of concrete is 3.5 million m^3. The coarse aggregates are potentially reactive due to the presence of volcanic glass in tuffs, andesites and basalts, and stressed quartz in granites, quartzites and sandstones. The sands have clasts of stressed quartz, volcanic glass and chalcedony. It was specified a pozzolanic Portland cement with a low heat of hydration. Once started the construction, as the expansions at 18 month of mortar bars test (ASTM C-227) were significant, the ASR risk was analyzed again and it was decided to use a pozzolanic Portland cement with 30% of pozzolan made with a clinker with a mean alkalis content ≤ 0.5%. This dam was built between 1985 and 1992 and, at present, shows no signs of ASR.

The experience gained during the construction of large engineering works in Argentina has shown that the use of low alkali cements or the use of active mineral additions (MA) to inhibit ASR. However, in many cases, these solutions have technical-economic limitations, so it is necessary to implement other alternatives. In the construction of RN 14 route (Entre Ríos and Corrientes provinces) the methodology proposed by the CSA, based on the control of the concrete alkalis provided by the cement, was followed. In this case the aggregates were similar to those used in the RN 127, basalt and natural siliceous sand and the available cement had 0.67% Na_2O_{eq}. According to IRAM 1700 the combination of aggregates shows a 52-week expansion of 0.047 %, which is classified as moderate reactivity, knowing that the pavement will be in contact with a medium of high humidity it was assumed a ASR risk equal to 3. For this level of risk and a service life of 25 years, it was necessary to adopt a "moderate" level of prevention, which implies limiting the alkali content of concrete to 2.4 kg/m^3 Na_2O_{eq}. Considering the cement content and the contribution of alkalis of the aggregates the content of soluble alkali in the concrete resulted in the order of 2.0 kg/m^3 Na_2O_{eq}. To date, no ASR manifestations were observed; after 10 years of construction, concrete cores were extracted and no reaction products were observed on thin sections.

3. Proposed criterion for ASR detection and prevention

The general guidelines indicated in ASTM C 1778-16 [11] and CSA A23.2-27A [12], verified on the performance of the RN14, represent an alternative for ASR prevention. The criterion for avoiding ASR and their consequent damages is presented as follows.

Firstly, it is accepted that there are no risks of ASR if data from *constructions in service without expansions or other pathologies associated to* ASR are available with the following requirements: built with *similar materials* (aggregates, cement, mineral additions, chemical admixtures), with the *same structural typology*, exposed to *similar or more rigorous environmental conditions* and *in service during more than 15 years*.

When there is no information or doubts about potential reactivity of some fine and/or coarse aggregates, the following steps must be followed:

1. Petrographic analysis (IRAM 1649): this analysis represents a good approach for ASR risks and it is useful for expansion tests selection and interpretation. However, it is not conclusive and one aggregate cannot be accepted or rejected by this test.

2. Accelerated mortar bar test (IRAM 1674, ASTM C-1260): an aggregate is considered potentially reactive when the 16 day expansion in the mortar test exceeds 0.10 %. This test is rapid and reliable for many aggregates but it must not be applied for aggregates containing strained quartz particles and also for the gravel from Uruguay River, as it contains extensive opal and chalcedony contents.
3. Accelerated concrete prisms test (IRAM 1700 at 60°C): this is a contribution from the Argentinian experience on ASR. It is similar to the ASTM C1293 test but the storage temperature is 60 °C and the testing period is reduced. An aggregate is potentially reactive when the 13 weeks expansion exceeds 0.04% for aggregates containing opal, chalcedony, cristobalite, tridymite and volcanic glass, or when it exceeds 0.08% for those containing strained quartz particles. The results of this method agree with those of ASTM C1293, being very low the percentage of false negatives (Fig.1). It is a good alternative to evaluate low reaction rate aggregates.
4. Traditional concrete prisms test (IRAM 1700 at 38°C, similar to ASTM C-1293): the traditional concrete prism test is still considered today the most reliable method. An aggregate is potentially reactive when the 52 weeks expansion exceeds 0.04%.

When fine and/or coarse aggregates are identified as potentially reactive, they can be used in concrete if preventive actions for ASR inhibition are adopted, which may consist on **prescriptive** or **performance requirements**.

Verification of **performance** requirement implies testing a concrete prism (IRAM 1700) prepared with the whole materials that will be used. The concrete must be done with total cementitious material content of 420 kg/m^3, w/cm between 0.42 and 0.45, and increasing the cement alkalis content up to 1,25% Na_2O_{eq}. The following alternatives are given: use cements for general purpose, combine cements for general purpose and MA, add a lithium-based admixture, or perform a partial replacement of reactive by non-reactive aggregates. A concrete mixture can be used if the 104 weeks expansion is lower than 0.04%.

Potentially reactive aggregates can also be used adopting **prescriptive** requirements which are similar to those included in the Canadian Standards:

- Use a highly resistant to alkali-aggregate reaction cement (IRAM 50001)
- Apply one of the following actions: limit the concrete alkali loading, add MA of recognized efficacy or, for the most demanding conditions, combine a low alkali loading concrete plus MA incorporation. The options depend on the aggregate, the ASR risk of the structure, and the tolerable damage level.

The aggregate reactivity degree (RD) is obtained from expansion tests (Tab.1). When tests results are not available, the RD can be adopted from Tab.2; if the aggregate type is not in this table, it should be considered extremely reactive (R3). Based on the ASR risk (Tab.3) and the concrete structure class (Tab.4) **required prevention levels** are suggested (Tab.5). Finally, for each prevention level alternative solutions are given: for instance, when the maximum concrete alkali content is adopted as unique requirement, No limits, 3, 2.4 and 1.8 kg/m^3 Na_2O_{eq} are indicated for the prevention levels V, W, X, and Y, respectively. In the case of Z or ZZ, combination of 1.8 kg/m^3 Na_2O_{eq} plus MA must be used. In addition, for each prevention level there are minimum contents of MA when it is used as unique requirement, depending on the MA type (fly ash, blast furnace slag, silica fume) and cement alkali content.

Tab.1:
Expansion limits (%) for different aggregate reactivity degree (RD).

RD	Aggregate reactivity level	IRAM 1674 mortar, 16 days	IRAM 1700, 60°C concrete, 13 weeks	IRAM 1700, 38°C concrete, 52 weeks
R0	Non-reactive	E < 0.10	E < 0.04 (0.08[1])	E < 0.04
R1	Moderate	0.10 ≤ E < 0.30	0.04 (0.08[1]) ≤ E < 0.12	0.04 ≤ E < 0.12
R2	High	0.30 ≤ E < 0.45	0.12 ≤ E < 0.24	0.12 ≤ E < 0.24
R3	Extremely high	0.45 ≤ E	0.24 ≤ E	0.24 ≤ E

[1] For aggregates containing strained quartz particles

Tab.2:
Expected reactivity degree (RD) of aggregates from different regions of Argentina.

Region	Aggregate	Reactive minerals	RD
Buenos Aires (centre)	Crushed stone and crushed sand	Strained quartz grains	R2
Buenos Aires (south)	Gravel and sands	Volcanic glass	R3
Mesopotamia	Crushed basalt	Cristobalite, tridymite and volcanic glass	R2
Uruguay River	Gravel and sands	Opal, chalcedony and microcrystalline quartz	R3
Chaco, Corrientes	Siliceous orthoquartzite	Opal, chalcedony and microcrystalline quartz	R3
Mendoza	Mendoza River gravel	Volcanic glass	R1
	Diamante River gravel	Volcanic glass	R2
Tucumán	Salí River gravel	Microcrystalline quartz and volcanic glass	R2
Córdoba, San Luis	Crushed basalt	Volcanic glass	R1
Patagonia	Gravels and sands	Mainly volcanic glass, some rocks include tridymite, cristobalite and strained quartz	R2

Tab.3:
ASR risk for different types of structures and exposure conditions

Size and concrete environment	Aggregate reactivity degree			
	R0	R1	R2	R3
Non-massive and dry (minimum dimension > 1 m)	1	1	2	3
Massive and dry (ambient RH condition < 60 %)	1	2	3	4
Concrete exposed to humid air, buried, or immersed	1	3	4	5

Tab.4:
Concrete structure classes as a function of ASR damage tolerance

Class	Safety, economy or environment effects	ASR damage tolerance	Examples
S1	Small or negligible	High	Temporary structures (< 5 years)
S2	Moderate	Moderate	Sidewalks, curbs, gutters, Structures for service life < 40 years
S3	Significant	Minimum	Highway pavements, low volume bridges. Service life 40 to 75 years
S4	Serious	None	Bridges, airfield pavements, tunnels, dams. Service life > 75 years

Tab.5:
Required prevention level for Concrete structure classes S1 to S4

ASR risk	S1	S2	S3	S4
1	V	V	V	V
2	V	V	W	X
3	V	V	V	V
4	W	X	Y	Z
5	X	Y	Z	ZZ

4. Conclusion

Argentina has a long experience on the study of ASR in concrete. A large variety of aggregates is available and examples of structures affected by ASR, placed in different regions, have been reported since 1950. Cases of ASR damage produced aggregates with reactive minerals as amorphous silica (opal), chalcedony, cristobalite, tridymite and volcanic glass, as well as, aggregates including polycrystalline and strained quartz have been observed. Argentinian standards and regulations have considered the problem of ASR for decades; nowadays, there is a clear knowledge of this pathology based on laboratory and field evaluations. The present design criterion adopted in Argentina for avoiding or mitigating ASR in concrete was also summarized. In addition, results from a 13 weeks concrete prism test, which is proposed for aggregate characterization, are given and compared with those of traditional concrete prism test.

References

[1] Fournier, B., Berubé, M.: *Alkali-aggregate reaction in concrete: a review of basic concepts and engineering implications*, Can. J. Civil Eng. Special Issue on Alkali-Aggregate Reactivity in Canada 27 2 (2000), 167–191.

[2] ACI 221.1R-98 (Reapproved 2008): *State-of-the-art report on alkali-aggregate reactivity.* ACI's 2011 Manual of Concrete Practice, Farmington Hills, ACI, (1998), 30 p.

[3] Ponce, J.M., Batic, O.R.: *Different manifestations of the ASR in concrete according to the reaction kinetics of the reactive aggregate*, Cem Conc Res 36 (2006) 6, 1148–1156.

[4] Giaccio, G., Zerbino, R., Ponce, J.M., Batic, O.R.: *Mechanical behavior of concretes damaged by alkali silica reaction*, Cem Conc Res 38 (2008) 993-1004.

[5] Fava, A.S.C., Manuele, R.J., Colina, J.F., Cortelezzi, C.R.: *Estudios y experiencias en LEMIT sobre la reacción que se produce entre el cemento y los agregados en el hormigón de cemento portland*, ST85 LEMIT, La Plata, (1961) 40 p (in Spanish).

[6] INTI-CIRSOC. *Reglamento argentino de estructuras de hormigón CIRSOC 201*. Ministerio de Planificación Federal, Inversión Pública y Servicios, Secretaría de Obras Públicas de la Nación, 2005 (http://www.inti.gob.ar/cirsoc/201.htm) (in Spanish).

[7] IRAM 1674: *Agregados Determinación de la reactividad alcalina potencial Método acelerado de la barra de mortero*, IRAM, BsAs, (1997) (in Spanish).

[8] IRAM 1700: *Agregados Métodos para la determinación del cambio de largo en prismas de hormigón, debido a la reacción álcali-agregado*", IRAM, BsAs, (2013) (in Spanish).

[9] IRAM 1649. Agregados Examen petrográfico. IRAM, BsAs, (2008) (in Spanish).

[10] IRAM 1874-02: *Agregados para hormigones. Evaluación de estructuras en servicio. Parte 2: Reacción álcali-sílice.* IRAM, BsAs, (2004) (in Spanish).

[11] ASTM C 1778-16: *Standard guide for reducing the risk of deleterious alkali-aggregate reaction in concrete*, ASTM International, West Conshohocken, PA, (2016).

[12] CSA A23.2-27A: *Standard practice to identify degree of alkali-reactivity of aggregates and to identify measures to avoid deleterious expansion in concrete*. Test Methods and Standard Practices for Concrete (A23.2-14). Mississauga, Ontario, (2014).

Authors:

Dr.-Ing. Hans-Bertram Fischer hans-bertram.fischer@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99421 Weimar

MsC. Eng. Carlos Milanesi [1] Cam@cavellaneda.com.ar

Eng. Graciela Giaccio [2] ggiaccio@ing.unlp.edu.ar

MsC. Eng. Darío Falcone [2] dariofalcone@hotmail.com

Eng. Alberto Giovambattista [3] agiovambattista@gmail.com

Dr. Eng. Zerbino, R. [4] zerbino@ing.unlp.edu.ar

LEMIT – CIC
Av. 52 e/ 121 y 122, Hipódromo, B1900AYB - La Plata - Argentina

[1] Cementos Avellaneda S.A. CABA, Argentina.
[2] CIC, Commission of Scientific Research - Civil Engineering Department, La Plata National University, La Plata, Argentina
[3] Consulting engineer, La Plata, Argentina
[4] CONICET, National Council of Scientific and Technological Research - Civil Engineering Department, La Plata National University, La Plata, Argentina

Paul, M.

Entstehung von chromathaltigen Verbindungen im Klinkerherstellungsprozess

1. Einleitung

Neuere Erkenntnisse und Untersuchungen haben gezeigt, dass der Einsatz von hochlegierten Stählen im Klinkerbrennprozess zur Bildung von chromathaltigen Verbindungen, wie Kaliumchromat, führen kann, die durch verfahrenstechnische Maßnahmen nicht zu vermeiden sind. Da Kaliumchromat und andere Chrom(VI)-Verbindungen sehr giftig, wassergefährdend und krebserregend sind, müssen betroffene Personengruppen, die im Bereich der Ofenwartung tätig sind, vor Kontamination geschützt werden.

Dieser Beitrag erklärt die Bildung chromathaltiger Verbindungen im Brennofenbetrieb und erleichtert die Identifizierung betroffener Bereiche, um Lösungen für sicheres Arbeiten in exponierten Bereichen vorzuschlagen. Dies schließt Wartungs- und Reparaturarbeiten an Komponenten ein, bei denen die Bildung von Chrom (VI)-Verbindungen im Klinkerbrennprozess wahrscheinlich auftritt, typischerweise hochlegierte Komponenten oder feuerfeste Materialien in der Nähe dieser Komponenten (z. B. Ofenauslauf oder Zyklon).

Der folgende Text listet potentiell exponierte Bereiche auf und bietet eine Anleitung bei der Identifizierung von chromathaltigen Verbindungen. Als geeignet haben sich verschiedene Analysemethoden erwiesen, von denen der nasschemische Schnelltest die einfachste und bequemste Methode ist.

Abschließend der sichere Umgang mit chromathaltigen Verbindungen sowie das Problem der Lagerung und Entsorgung von mit Chrom(VI) kontaminierten Materialien erläutert.

2. Auftreten von chromathaltigen Verbindungen im Klinkerherstellungsprozess

Bei Revisionsarbeiten am Drehrohrofen wird häufig gelb bis gelb-grün gefärbtes Material an verschiedensten Stellen sichtbar. Das Auftreten ist meistens lokal begrenzt und tritt vorwiegend in der Nähe von hochlegierten Stählen auf. Weiterhin begünstigen eine Betriebstemperaturen über 300°C sowie der Zutritt von Luftsauerstoff die Entstehung des gelb gefärbten Ansatzmaterials, dessen Färbung in dem meisten Fällen durch chromathaltige Verbindungen hervorgerufen wird.

Abb. 2 zeigt die Ausdehnung des Ansatzes an den Stoßstellen der Auslaufsegmente eines Drehrohrofens. Die Aufnahme entstand kurz nach Abziehen des Ofenkopfes.

Abb.1: Aufnahme eines Ofenauslaufs. Die Pfeile markieren den intensiv gelb gefärbten Ansatz auf den Ofenauslaufsegmenten.

Ähnliche Verfärbungen wurden auch an anderen Drehrohröfen beobachtet. Eine systematische Untersuchung zeigte, dass in folgenden Bereichen mit hoher Wahrscheinlichkeit chromathaltige Verbindungen zu erwarten sind:

- Zyklon-Tauchrohre
- Feuerfest-Anker
- Ofenauslaufsegmente
- Ofenkopf
- Ofeneinlaufrutsche
- Mehlklappen
- Druckluftkanonen
- Brennermundstück
- Kühlereinbauten

Aber auch an weiteren Stellen im Ofensystem wurden chromathaltige Verbindungen identifiziert.

2. Identifizierung von chromathaltigen Verbindungen

Das Chromat-Ion, $[CrO_4]^{2-}$, hat eine gelbe Farbe und somit sind auch die meisten chromathaltigen Verbindungen (K_2CrO_4, Na_2CrO_4, $CaCrO_4$, etc.) intensiv gelb gefärbt. Diese Färbung selbst ist ein Hinweis auf das Vorhandensein von chromathaltigen Verbindungen, da sie schon in geringen Konzentrationen sichtbar ist. Weiterhin sind die Alkalichromate sehr gut in Wasser löslich, was dazu führt, dass zum Beispiel Regenwasser nach Kontakt mit chromathaltigen Bauteilen gelb gefärbt ist.

Als Schnelltest des gelb gefärbten Materials auf Chromat eignet sich beispielsweise der MColortestTM (Merck, vormals Microquant®) oder Chromtestpapier von Macherey & Nagel (90724, in angesäuerter Lösung).

Die in Tab.1a aufgeführte chemische Zusammensetzung einer auf Chromat positiv getesteten Probe weist neben einer hohen Chromkonzentration auch hohe Gehalte an Kalium und Schwefel auf.

Tab. 1a: Röntgenfluoreszenzanalyse einer Ansatzprobe (Gehalte als Oxide in M.-%)

Fund-stelle	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	Cl	K_2O	CaO	Cr_2O_3	Fe_2O_3	NiO
Ofenkopf	1,5	1,3	3,3	8,9	1,7	42,0	6,2	7,6	16,9	5,1

Mittels Röntgenfluoreszenzanalyse kann nicht bestimmt werden in welcher Oxidationsstufe die gefundenen Elemente vorliegen. Daher wurde an der Ansatzprobe die mineralogische Phasenzusammensetzung mittels Röntgenbeugungsanalyse bestimmt (Tab.1b).

Tab. 1b: Röntgenbeugungsanalyse einer Ansatzprobe (Gehalte in M.-%)

Fund-stelle	Belit	Ferrit	Sylvit	Ternesit	Maghemit	Arcanit/ Tarapacait	Chromatit
Ofenkopf	9	2	3	12	16	52	5

Da Taracapait (K_2CrO_4) und Arcanit (K_2SO_4) isostrukturell sind [1] und eine komplette Mischkristallreihe bilden [2], liegt vermutlich Chrom als Chromat, $[CrO_4]^{2-}$, überwiegend in diesem Mischkristall vor. Zusätzlich konnte noch Chromatit, $CaCrO_4$, nachgewiesen werden. Diese beiden Verbindungen konnten auch in Proben, die an unter Abschnitt 1 erwähnten Fundstellen entnommen wurden, mit der Röntgenbeugung quantifiziert werden (Tab.2a).

Tab. 2a: Arcanit/Tarapacait- und Chromatit-Gehalte in verschiedenen Ansatzproben (Gehalte in M.-%)

Fundstelle	Arcanit/ Tarapacait	Chromatit
Ofeneinlaufmulde	12	12
Ofenkopf Mannloch	12	1
Ofenauslaufsegment	17	1
Steigschacht	19	3
Zyklon Luftkanone	2	1
Laufrolle	-	-

Da die Bestimmung chromathaltiger Verbindungen mittels Röntgenbeugunganalyse spezielle Kenntnisse erfordert, ist diese Methode für die Routineanalytik eher ungeeignet.

Zur Untersuchung ob und wieviel Chromat aus den Ansätzen tatsächlich herausgelöst werden kann, wurden geringe Ansatzmengen (wenige Gramm) in einem Schraubdeckelglas mit 20 ml Wasser versetzt. Das Glas wurde zugeschraubt, kurz geschüttelt und anschließend bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach einem Tag wurde das Wasser entnommen, filtriert und an diesem Eluat mittels Chromat-Schnelltest RQ-flex der Chrom(VI)-Gehalt bestimmt (Tab.2b).

Tab. 2b: Chrom(VI)-Gehalte im Eluat verschiedener Ansatzproben (Gehalte in mg/l)

Fundstelle	Chrom(VI)
Ofenauslaufsegment	15.500
Zyklon Luftkanone	15.000
Laufrolle	45

In den beiden Proben in denen diffraktometrisch Chromat-Verbindungen nachgewiesen wurden, enthielt das Eluat wasserlösliches Chrom(VI) in hoher Konzentration. Die Chrom(VI)-Gehalte lagen in diesen Proben annähernd gleich hoch, obwohl die diffraktometrisch ermittelten Chromat-Verbindungen unterschiedlich hoch waren. Auch in der Probe in der diffraktometrisch keine Chromat-Verbindungen nachgewiesen wurden, enthielt das Eluat wasserlösliches Chrom(VI), hier allerdings in geringer Konzentration.

Somit ist die Bestimmung des tatsächlich gelösten Chrom(VI) im Eluat mittels Chromat-Schnelltest RQ-flex geeignet um das tatsächliche Gefährdungspotential der Ansätze zu erkennen und lässt sich auch mit geringerem Aufwand durchführen als die Untersuchung am Feststoff mittel Röntgenbeugungsanalyse.

3. Entstehung von chromathaltigen Verbindungen im Klinkerherstellungsprozess

Die Fundstellen in denen chromathaltige Verbindungen nachgewiesen wurden befanden sich grundsätzlich in unmittelbarer Nähe von Bauteilen, die aus hochlegierten Stählen bestehen. Tab.3 zeigt die Zusammensetzung eines hitzebeständigen Edelstahlgusses, welcher am Ofenauslauf Verwendung findet.

Tab.3: Zusammensetzung eines hitzebeständigen Edelstahlgusses für die Verwendung am Ofenauslauf

Bezeichnung nach EN 10295		Chemische Zusammensetzung in M.-%				
Werkstoffnummer	**Kurzname**	**C**	**Si**	**Mn**	**Cr**	**Ni**
1.4823	GX40CrNiSi27-4	0,40	1,0-2,0	1,5	27	4

Da der Chromgehalt hitzeständiger Stähle sehr hoch ist, liegt die Vermutung nahe, dass dieser für die Entstehung chromathaltiger Verbindungen im Klinkerherstellungs-prozess verantwortlich ist. Während dieses Phänomen in der Zementklinkerproduktion eher unbekannt ist, wurden schon zahlreiche Arbeiten über die Entstehung von chromathaltigen Ablagerungen in Wärmekraftwerken (z.B. Kohlekraftwerke, Biomassekraftwerke, Müllheizkraftwerke) veröffentlicht [3].

Zunächst wird der Stahl durch Chlorgas aus der Ofenatmosphäre angegriffen, indem Chlor mit Eisen bzw. Chrom zu Eisenchlorid bzw. Chromchlorid reagiert. Diese Verbindungen liegen aufgrund ihrer relativ hohen Partialdrücke bei Temperaturen über 300°C zum Teil gasförmig vor und reagieren mit dem anwesenden Sauerstoff zu Eisenoxid und Chromoxid. Dabei wird wieder elementares Chlorgas freigesetzt, das wiederum die Stahloberfläche angreift Dieser Vorgang ist in Abb.1 skizziert.

Abb.1: Schematische Darstellung der durch Chlorgas verursachten Korrosion [4]

Das so entstandene Chromoxid reagiert bei Anwesenheit von Sauerstoff und Kaliumsulfat in der Ofenatmosphäre zu Kaliumchromat und Kaliumthiosulfat. Letzteres reagiert mit Eisenoxid zu Eisensulfat und Kaliumsulfat, das dann auch wieder als Quelle für die Bildung von Kaliumchromat zur Verfügung steht.

Zusätzlich reagiert Chromoxid bei Anwesenheit von Sauerstoff und Kaliumchlorid zu Kaliumchromat und Chlorgas [5].

Die Bildung von Calciumchromat, welches in Form von Chromatit nachgewiesen wurde, erfolgt durch Reaktion von Chromoxid mit freiem Calciumoxid [6].

Mit den in Tab.4 aufgeführten chemischen Reaktionen, die insbesondere aus dem Bereich der Biomassekraftwerke bekannt sind, lässt sich auch auf die Entstehung der chromathaltigen Verbindungen in der Klinkerherstellung erklären.

Tab.4: Chemische Reaktionen

Vorgang	Reaktionsmechanismus
Korrosion durch Cl_2	$Fe + Cl_2 \rightarrow FeCl_2$ $Cr + Cl_2 \rightarrow CrCl_2$
Korrosion durch HCl	$Fe + 2\,HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$ $Cr + 2\,HCl \rightarrow CrCl_2 + H_2$
Oxidation	$2\,FeCl_2 + 1½\,O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 2\,Cl_2$ $2\,CrCl_2 + 1½\,O_2 \rightarrow Cr_2O_3 + 2\,Cl_2$
Gasphase	$2\,HCl + ½\,O_2 \rightarrow H_2O + Cl_2$
Sulfatschmelze	$Cr_2O_3 + 1½\,O_2 + 4\,K_2SO_4 \rightarrow 2\,K_2CrO_4 + 2\,K_2S_2O_7$ $Fe_2O_3 + 3\,K_2S_2O_7 \rightarrow Fe_2(SO_4)_2 + 3\,K_2SO_4$
Chloridschmelze	$Cr_2O_3 + 2½\,O_2 + 4\,KCl \rightarrow 2\,K_2CrO_4 + 2\,Cl_2$
	$CrCl_3 + 2\,KCl + 2\,O_2 \rightarrow K_2CrO_4 + 2½\,Cl_2$
Reaktion mit Freikalk	$Cr_2O_3 + 2\,CaO + 1½\,O_2 \rightarrow 2\,CaCrO_4$

5. Umgang mit chromathaltigen Verbindungen

Da chromathaltige Verbindungen sehr giftig, wassergefährdend und krebserregend sind, muss mit Chrom(VI) kontaminierten Materialien besonders vorsichtig umgegangen werden. Da die Toleranzkonzentration für Chrom(VI)-Verbindungen nur 1 $\mu g/m^3$ im einatembaren Staub beträgt [7], ergibt sich zusammen mit dem derzeitig gültigen Staubgrenzwert von 10 mg/m^3 [8] eine kritische Konzentration von 100 $\mu g/g$, bzw. 100 ppm Chrom(VI) im Ansatzmaterial.

Bei Arbeiten mit chromathaltigen Materialien bei denen die Entwicklung von Stäuben oder ein direkter Kontakt nicht ausgeschlossen werden kann (z.B. bei Abbrucharbeiten) müssen daher personenbezogene Schutzmaßnahmen ergriffen werden. Hierzu hat das Forschungsinstitut der Zementindustrie eine Handlungsempfehlung für den Umgang mit chromathaltigen Bauteilen und Ansätzen im Ofenbereich erstellt [9].

Je nach Gefährdung ist dichte Schutzkleidung oder ein geeigneter Einweganzug bzw. Chemikalienschutzanzug zu tragen, die anschließend zu entsorgen sind.

Das Tragen von Atemschutz mit Partikelfilter P3 (Kennfarbe: weiß) ist erforderlich.

Es muss ausreichender Augenschutz getragen werden, wobei mindestens eine dichtschließende Vollsichtbrille (Tragkörper W 166) zu verwenden ist.

Es sind Schutzhandschuhe zu verwenden. Das Handschuhmaterial muss gegen den verwendeten Stoff ausreichend undurchlässig und beständig sein. Besonders geeignet sind Schutzhandschuhe aus Nitrilkautschuk oder Chloropren. Lederhandschuhe bieten aufgrund ihrer Wasserdurchlässigkeit keinen wirksamen Schutz gegen Chromat.

6. Lagerung und Entsorgung von mit Chrom(VI)-kontaminierten Materialien

Zu entsorgendes Material sollte zunächst möglichst trocken und windgeschützt gelagert werden. Wenn eine Lagerung unter Dach nicht möglich ist, sollten belastete Bauteile mit einer wasserdichten Plane abgedeckt werden. Beim Lagerort ist darauf zu achten, dass kontaminiertes Wasser nicht in die Kanalisation bzw. in die Oberflächenentwässerung gelangen kann. Dazu müssen evtl. vorhandene Wassereinläufe abgedichtet bzw. Auffangmöglichkeiten geschaffen werden.

Die empfohlene Methode zur Entsorgung von unbelasteten Ansatz- bzw. Feuerfestmaterial aus dem Ofensystem ist die stoffliche Verwertung im Klinkerprozess. Für chromathaltiges Material mit einem Chrom(VI)-Gehalt über 100 ppm ist dieser Ansatz mit dem aktuellen Kenntnisstand nicht uneingeschränkt zu empfehlen. Neben der genehmigungsrechtlichen Grundlage muss sichergestellt sein, dass eine stoffliche Verwertung im Prozess keine zusätzlichen Gefahren birgt oder das Produkt negativ beeinflusst. Mit Chromaten belasteter Metallschrott ist über einen geeigneten Metallverwerter mit Hinweis auf die Chromat-Belastung zu entsorgen

7. Zusammenfassung

Durch den Einsatz von hochlegierten Chromstählen entstehen im Klinkerbrennprozess chromathaltige Verbindungen, deren Bildung durch verfahrenstechnische Maßnahmen nicht zu verhindern ist.

Hohe Konzentrationen von wasserlöslichen Chromaten, die sich nasschemisch sowie über die Röntgenbeugungsanalyse nachweisen lassen, finden sich in der Nähe von Bauteilen aus hochlegierten Chromstählen, in denen Chlor, Schwefel und Alkalimetalle (insbesondere Kalium), bei einem Sauerstoffüberschuss im einem Temperaturbereich über 300°C aufeinandertreffen.

Für den sicheren Umgang mit chromathaltigen Verbindungen sowie für die Lagerung und Entsorgung von mit Chrom(VI) kontaminierten Materialien müssen besondere Maßnahmen ergriffen werden, da diese sehr giftig, wassergefährdend und krebserregend sind.

Literatur

[1] McGinnety, J.A.: *Redetermination of the structures of potassium sulphate and potassium chromate*, Acta Crystallographica B28 (1972), S. 2845-2852

[2] Eysel, W.: *Crystal chemistry of the system* Na_2SO_4-K_2SO_4-K_2CrO_4-Na_2CrO_4 *and of the glaserite phase*, American Mineralogist 58 (1973), S. 736-747

[3] Keiser, J.R.; Sharp, W.B.A.; Singbeil, D.L.; Singh, P.M.; Frederick, L.A.; Meyer, J.F.: *Improving heat recovery in biomass-fired boilers*, Report ORNL/TM-2013/276 Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA, 2013

[4] Nielsen, H.P.; Frandsen, F.J.; Dam-Johansen, K.; Baxter, L.L.: *The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers*, Progress in Energy and Combustion Science 26 (2000), S. 283–298

[5] Ruh, A.: *Thermodynamische und kinetische Untersuchungen zur Korrosion von Fe, Ni und Cr, sowie ausgewählten Legierungen bei Gegenwart eines geschmolzenen KCl-*$ZnCl_2$*-Eutektikums*, Dissertation Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2007

[6] Karlsson, S.: *High temperature corrosion of stainless steels. The effects of chloride salts and* SO_2, Diplomarbeit Chalmers University of Technology Göteborg, Schweden, 2011

[7] Ausschuss für Gefahrstoffe: *Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen*, Technische Regeln für Gefahrstoffe TRGS 910 (2018), S. 18

[8] Ausschuss für Gefahrstoffe: *Arbeitsplatzgrenzwerte*, Technische Regeln für Gefahrstoffe TRGS 900 (2018), S. 17

[9] Forschungsinstitut der Zementindustrie: *Umgang mit chromathaltigen Bauteilen und Ansätzen im Ofenbereich*, Handlungsempfehlung des VDZ gGmbH, Düsseldorf, 2017

Ansprechpartner:

Dr. Marcus Paul marcus.paul@dyckerhoff.com
Dyckerhoff GmbH
Wilhelm Dyckerhoff Institut für Baustofftechnologie
Dyckerhoffstraße 7
D - 65203 Wiesbaden

Christiane Rößler, Bernd Möser, Horst-Michael Ludwig

Qualitative and quantitative chemical-mineralogical characterisation of Portland cement clinker by using analytical scanning electron microscopy

1. Introduction

Microstructural characterisation provides chemical-crystallographic composition of cement which is essential for understanding performance of materials produced. Generally microstructural investigations comprise quali- and quantitative information obtained by analytical methods such as electron microscopy, X-ray diffraction and others [1].
It has been shown by previous studies [2-4] that quantitative phase analysis by SEM-EDX delivers accuracy and precision similar to QXRD analysis. Backscattered electrons (BSE) are often used for differentiation and quantification of phases by SEM imaging [1, 5]. The image reflects the fact that regions with different mean atomic number backscatter electrons at different rates [6]. This results in grey value images that can be used to identify and quantify phases. Due to similar mean atomic numbers of relevant phases the method does not differentiate all phases present in cement clinker. In addition, it was shown that EDX mapping data can be used to differentiate more phases, and delivers chemical composition of identified phases including minor and trace element content [4, 7].
A new analytical method in the field of microstructural characterization of cement and concrete research is detection of electron backscatter diffraction (EBSD) pattern in the SEM. Basics for this techniques are established during the last decades, starting with the first contribution of the topic by S. Kikuchi 1928 [8], after whom the diffraction bands detected in the SEM are named. The analysis of the EBSD data for various applications / materials is still developing. A comprehensive overview on the application of EBSD in materials science is given elsewhere [9]. The present contribution aims to show how EBSD analysis can be used to characterize cement clinkers.

The advantage of the characterization of Portland cement clinker by means of analytical techniques applied on polished sections in the SEM is that it is spatially resolved. If in the SEM crystallographic (EBSD) information is combined with the chemical (EDX spectroscopy) analysis a spatially resolved chemical- crystallographic characterization of the clinker phases is obtained. Furthermore, it is also possible to get a quantitative evaluation, if these analyses are recorded as a mapping. This allows for the first time a clear quantitative chemical- mineralogical characterization of Portland cement clinker.

In the following it will be shown how imaging (SE and BSE) and analytical SEM (EDX and EBSD) can be successfully applied to characterize cement clinker.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Two clinkers with similar chemical composition (Table 1), burnt from the same raw materials were investigated. The clinker burning process varied: one was obtained from dry burning process with secondary fuel (SF) and the other from semi-dry process with regular fuel (RF).

Table 1: Chemical composition of clinker H processed with and without secondary fuel (wt.-%).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	K_2O	SO_3	Na_2O	P_2O_5
Clinker SF	21.1	5.77	3.21	65.4	1.97	0.28	1.00	0.55	0.07	0.26
Clinker RF	21.5	5.79	3.12	65.6	2.03	0.25	1.10	0.56	0.06	0.10

2.2. Methods

For SEM-EDX-EBSD investigations samples were cut and embedded in epoxy resin (vacuum impregnation). Using standard mechanical polishing, sections were polished in incremental steps with diamond oil slurries of particle sizes 15, 3, 1, and 0. 25µm. samples used for EBSD analysis, were polished as last preparation step by ion etching using an argon Broad Ion Beam (BIB) mill (TIC 3X, Leica, Germany). Details for argon BIB polishing are given elsewhere [7, 10]. For EDX spectroscopy and BSE imaging, the polished sections were coated with carbon (approx. 15 nm).
SEM investigations were carried out by using a Nova NanoSEM 230 (FEI, Netherlands) equipped with a field emission gun. An EBSD camera (DigiView III, EDAX/AMETEK, USA) and an EDX spectrometer (Silicon Drift Detector, Apollo 40, EDAX/AMETEK) are attached to the SEM.
For high resolution SEM-EDX mappings, the following conditions were applied: acceleration voltage 12.0kV, max. 9000 cps, 512×400 and 1024×800 pixel mapping resolution (≈0.08 and 0.63µm/pixel, depending on mapped area), dead time of EDX detector was always below 30%. The number of 9000 X-ray counts per seconds (cps) was deliberately set low (i.e. up to 100000 cps is possible) by choosing a medium beam current (≈1-2 nA) for the applied 12keV accelerating voltage. This was done to limit the sample deterioration and drift under electron bombardment. To get a high total count number per mapping, 123–256 frames were recorded. This leads to a maximum mapping time of up to 13.7 h and a total count number of up to 440 million counts per map for the used EDX detector.
Quantification of EDX spectra was carried out without standards. Software Genesis 6.35 (EDAX/Ametek) was used to quantify EDX spectra by peak deconvolution (applying ZAF and background correction).
The software package “OIM Data Collection 6.1” (EDAX/AMETEK, USA) has been used for recording EBSD maps. In order to avoid electrical coating and charging during SEM-EBSD investigation, samples were investigated in water vapor atmosphere at 0.1–0.7mbar. The optimum quality of EBSD patterns was achieved for higher voltages (20 kV) and high beam currents (8–16 nA).
For orientation image analysis of the mappings, the software “OIM Analysis 6.2” (EDAX/AMETEK, USA) was used. Details of the data analysis can be found elsewhere [7]

3. Results and Discussions

SEM-imaging in combination with EDX mapping analysis of cement clinkers reveals microstructural features and elemental distribution maps as shown by images 1A-D. Figures 1A show the BSE images of polished sections of both clinkers. Already obvious is the variation in crystal size, i.e. the clinker burnt with secondary fuel shows a coarser grain size of alites as well as C_3A and C_4AF. Elemental distribution maps are displayed for a selection of elements (Figs. 1B-D). Silicon distribution maps allows to distinguish alite and belite in clinker, i.e. in Figures 1B light grey areas possess the highest silicon content which is typical for belite. Also belite inclusions in alite, as well as small belitic rims around alite grains can be identified. Very small belite inclusions in aluminate matrix are found in clinker burnt with secondary fuel (Fig. 1B). Aluminium elemental distribution maps of both clinkers are shown in Figures 1C. Light grey areas correspond to C_3A clinker phase medium grey areas represent C_4AF or belite (compare with Fig. 1B) clinker phase. The aluminium distribution map clearly reveals larger areas of C_3A in clinker burnt with secondary fuel. Also in this clinker a significant amount of aluminium enriched inclusions are found in alite grains. In clinker burnt with regular fuels this aluminium enriched areas correspond to belite inclusions but in clinker burnt with secondary fuel these appear to be other micro-inclusions.

Clinker burnt with regular fuel **Clinker burnt with secondary fuel.**

Figure 1A: BSE images

Figure 1B: Elemental distribution of **silicon**; light grey areas = belite, medium grey = alite, dark grey = other clinker phase s. Note belite rims on alite in clinker burnt with secondary fuel.

Figure 1C: Elemental distribution of **aluminium;** light grey areas = C_3A, medium grey = C_4AF, dark grey = other clinker phases. Note Al-enriched areas in alite.

Fig. 1D: Elemental distribution of **magnesium**; light grey areas = MgO, medium grey = C_4AF, dark grey = other clinker phases. Note clinker burnt with secondary fuel: increased size of MgO clusters in and lower Mg content in belite than in alite.

The elemental distribution maps of aluminium are shown in Figures 1C. Significant is the increased area of interstitial phase in clinker burnt with secondary fuel as compared to clinker burnt with regular fuel (light grey areas in Fig. 1C). In regular burnt clinker the C_3A areas (obvious as lightest area in map) are tiny (Fig. 1C left side). Furthermore, it can be seen from results in Figure 1C that the belites (compare with Fig. 1B) possess a slightly increased aluminium content as compared to alite (light belite inclusions in alite, Figs. 1C). In clinker burnt with secondary fuel the aluminium rich inclusions (Fig. 1C right side) in alite might also be another phase (C_3A, C_4AF). Higher resolution EDX-mapping would be needed to clarify the origin of these inclusions.

The third elemental distribution shown here is magnesium map (Figs. 1C). Large part of magnesium in clinker burnt with secondary fuel is seen as pure MgO phase, whereas the clinker brunt with regular fuel has a higher content of magnesium in alite.

Results in Figure 2 show the variability of determined alite compositions. The compositions are obtained by deconvoluting sum EDX-spectra with high number of characteristic X-rays collected from relatively large area (details for obtaining sum spectra are given elsewhere [7]). Due to the high number of X-ray counts contained in the analysed EDX sum spectra also minor and trace element content of clinker phases can be quantified (Figure 2&3). Significant differences are revealed for magnesium and aluminium content of alites in both clinkers (Fig. 2). Also phosphate

is slightly increased in clinker burnt with secondary fuel.
Similar results of analysis of composition of C_3A and C_4AF for both clinkers are shown in Figure 3. Generally, C_3A and C_4AF compositions seem to be less influenced by variation in fuel composition than alite composition. Again, magnesium content in C_3A and C_4AF burnt with regular fuel is higher than in clinker burnt with secondary fuel. Potassium content of C_3A reveals that orthorhombic polymorph is prevailing in both clinkers. Silicon content detected for C_3A and C_4AF could be an artefact of analysis, because as seen from silicon elemental distribution map in Fig. 1B, micro-inclusions of presumable belite exist in the interstitial phases.
Furthermore, SEM-EDX element distribution maps allow identification of phases that show a gradual change in composition (i.e. zoning in composition from centre to rim of phases). In case of the investigated cement clinker burnt with secondary fuel, a gradual variation in composition is indicated by aluminium elemental distribution, i.e. a decrease of aluminium from centre to rim (Fig.1C, right). But if at least part of the detected aluminium is incorporated into the crystal structure of alite, is unclear. High resolution EDX mapping would be needed to clarify this question.

Fig. 2: Chemical composition of alite deduced from SEM-EDX mappings for two cement clinkers burnt in the absence or presence of secondary fuel (inset shows the same data at enlarged y-axis).

Figure 3: Chemical composition of C_3A and C_4AF deduced from SEM-EDX mappings for two cement clinkers burnt in the absence or presence of secondary fuel (inset shows same date but enlarged view for concentrations) .

BSE imaging and EDX mappings of both clinkers indicate variations in microstructure (Fig. 1A), but quantitative evaluation of crystal size from BSE images is not possible because clear grain boundaries cannot be deduced. Therefore, SEM-EBSD-EDX analyses were carried out to analyse crystal size / grain boundaries of major clinker phases. Collecting EBSD pattern in terms of area mapping delivers crystal orientation images normally displayed as inverse pole figure (IPF) maps (Fig. 4). These IPF maps can be used to identify grain (crystallite) boundaries (Fig. 5) and thus crystallite sizes (Fig. 6).
Comparing deduced alite crystal sizes reveals (as inferred from BSE images in Figs. 1A) that the alite crystallite size in clinker burnt by using secondary fuels is significantly larger than for the clinker burnt with regular fuel. For the respective crystallite (grain) size curves 600 resp. 1000 alite crystals were analysed. Minimum recognised crystal diameter is approximately 2.5 µm. Alite crystallite sizes can also be analysed by optical light microscopy, manual point counting method [11]. This analysis was up to know the only reliable method to characterise crystal sizes of alite in cement clinker. It is limited by resolution of light optical microscopy, it is time consuming for manual operator and it is dependent of judgements of operator.

Figure 4: Inverse Pole Figure (IPF) map overlaid on image quality (IQ) map deduced from EBSD mapping data. IPF map is showing the crystal orientation of alite crystals (legend, right side).

Figure 5: Crystal boundaries (blue) as deduced from IPF map overlaid on IQ grey scale map (reflecting the contrast of EBSD pattern, i.e. high pattern contrast= light grey, low pattern contrast =dark grey, no EBSD pattern = black, see legend right side).

The mean alite crystallite sizes as determined by EBSD analysis are generally smaller than deduced by light optical microscopy. The reason for this it that EDSB analysis can separate alite crystal sizes down to submicron scale due to higher resolution of the technique. By light optical microscopy it is not possible to evaluate crystal sizes of calcium aluminates, calcium ferrites and other fine grained clinker phases (because of small crystal size, high birefringence etc.).
To evaluate crystallite sizes of C_3A and C_4AF and other fine grained clinker phases EBSD-EDX mappings were collected at increased magnification (Fig. 7). The coarse grained microstructure of clinker processed with secondary fuels is again revealed (compare Fig. 7 left and right). Also the interstitial clinker phases (C_3A and C_4AF) in clinker burnt with secondary fuel are coarse grained. The advantage of EBSD analysis is that crystal sizes of interstitial phase can be measured. Quantifications of crystallite sizes of C_3A and C_4AF are shown in Figures 8 and 9. Clearly it is revealed that especially crystallite size of the C_3A and C_4AF in clinker burnt with secondary fuels is increased.

Figure 6: Alite crystal sizes for the two investigated clinker as deduced from EBSD mapping data. Approx. 1000 (clinker H with secondary fuel) resp. 600 (clinker H) crystal grains were analysed.

Figure 7 : EDX-phase maps overlaid with identified grain boundaries (blue lines) of left : clinker produced with secondary fuel and right : clinker with regular fuel. Quantification of crystallite grain sizes is shown in Figs. 8 and 9.

Figure 8 : Crystallite sizes of C_3A for both clinkers as deduced from EBSD mapping analyses in Fig. 7.

Figure 9 : Crystallite sizes of C_4AF deduced from EBSD analyses shown in Fig 7

4. Conclusions

SEM-EBSD-EDX analysis could be successfully applied to quantify:

1. Phase composition of cement clinkers phases (including minor and trace element content of alite, belite, C_3A and C_4AF),
2. Crystallite sizes of alite, belite, C_3A and C_4AF and potentially all other crystalline clinker phases.
3. In principal also the presence of amorphous clinker phases can be documented by EBSD and their chemical composition can be revealed by EDX-analysis.

If this full chemical-crystallographic analysis of cement clinker is combined with detailed hydration characterisation a better understanding of reactivity of cements can be obtained.

Acknowledgement

The research was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), grant numbers LU 1652/17-1 and Mo 1054/5-1.

References

[1] K.L. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach, A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA, 2016, pp. 540.

[2] D. Newbury, Pushing the envelope with SEM/SDD-EDS mapping: X-ray spectrum image mapping in 30 seconds or less, but what are the real limits?, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2010.

[3] D.E. Newbury, N.W.M. Ritchie, Performing elemental microanalysis with high accuracy and high precision by scanning electron microscopy/silicon drift detector energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM/SDD-EDS), Journal of Materials Science, 50 (2014) 493-518.

[4] P.E. Stutzman, P. Feng, J.W. Bullard, Phase Analysis of Portland Cement by Combined Quantitative X-Ray Powder Diffraction and Scanning Electron Microscopy, JOURNAL OF RESEARCH OF THE NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, 121 (2016).

[5] K.L. Scrivener, H.H. Patel, P.L. Pratt, L.J. Parrott, Analysis of phases in cement paste using backscattered electron images, methanol adsorption and thermogravimetric analysis, in: L.J. Struble, P.W. Brown (Eds.) Materials Research Society Symposium, Cambridge University Press, 1987, pp. 67-76.

[6] J. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, A.D. Romig Jr, C.E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, Generation of X-rays in the SEM specimen, Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, Springer Science & Business Media, New York, USA, 2007, pp. 271-296.

[7] C. Rößler, B. Möser, H.-M. Ludwig, Characterisation of microstructural properties of Portland cements by analytical scanning electron microscopy, in: H. Pöllmann (Ed.) Cementitious materials: Composition, Properties, Application, De Gruyter, Berlin, Germany, 2017, pp. 379-421.

[8] S. Kikuchi, Diffraction of cathode rays by mica, Proceedings of the Imperial Academy, 4 (1928) 271-274.

[9] A.J. Schwartz, M. Kumar, B.L. Adams, D.P. Field, Electron backscatter diffraction in materials science, Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York/USA, 2000.

[10] C. Naber, F. Goetz-Neunhoeffer, M. Göbbels, C. Rößler, J. Neubauer, Synthesis of monocrystalline Ca3SiO5 using the optical floating zone method, Cem. Concr. Res., 85 (2016) 156-162.

[11] D.H. Campbell, Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker, Portland Cement Association1999.

Corresponding Autor:

Dr. rer. nat. Christiane Rößler
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99421 Weimar

christiane.roessler@uni-weimar.de

Stutzman, P.E.

Reference Materials and Proficiency Testing for Validating X-Ray Powder Diffraction Measurements of Cement Composition

1. Introduction

Estimates on the phase content of cement for process control and specification compliance using the Bogue calculations have been used for the past 75 years. The Bogue method is an indirect approach based upon a bulk chemical analysis and assumptions of the chemistry of the four principal phases. Bias inherent in the calculations resulting from assumptions of composition and from analytical uncertainties have limited their use in accurately characterizing mineralogical compositions [1,2]. X-ray powder diffraction analysis has become more popular within the industry, providing a direct analytical method for a more complete and potentially more accurate estimate of phase compositions of clinker and cement.

Qualitative and quantitative analysis by X-ray powder diffraction is a complicated analytical procedure, particularly for labs not well acquainted with the analysis procedures, cements, or both. The need for a standardized analytical procedure and some means to validate individual laboratory performance was recognized by interlaboratory studies [3,4,5,6] and became a goal of the ASTM C01 Committee on Cement.

In 1978, ASTM C1.23 Subcommittee on compositional analysis initiated a task group (TG) on X-ray powder diffraction (XRD) to develop a test method to improve the precision and bias [3,4,5,6]. Initial work used sets of calibration mixtures, calibration curves, and compounded test mixtures using an internal standard-based analysis [7,8,9]. Peak intensity measurements remained a source of inconsistency in test results between laboratories [10] leading some to conclude that XRD results were not much better than the Bogue estimates [3,6].

The application of the Rietveld method to XRD analysis of cements [11,12] has dispensed the need to develop complicated calibration curves for each phase, using crystal structure models and the entire diffraction pattern to estimate individual phase intensities. While this has made the measurements more consistent within and between laboratories [13], the inherent data normalization in the Rietveld method will obscure bias, if present, and apportion bias across all phases. So, while this approach has successfully addressed the challenges of reference standards and phase intensity measurement, standard test methods and test validation remain necessary to provide assurance of a suitable analysis.

This paper will present a discussion of the development of a standard test procedure using X-ray powder diffraction for cements, the development and role of certified reference clinkers for phase analysis, and of proficiency testing for validating laboratory performance that may encompass a wider range of materials.

2. Reference Clinkers for Phase Analysis

A goal of the ASTM TG was to obtain a well-characterized set of industrial clinkers to facilitate test development. These reference materials (RM) were first made available in the mid-1980’s [14] with reference values based on a light microscopy point count analysis. Subsequently, additional data by X-ray powder diffraction analysis provided the second independent analytical method necessary to establish certified reference values with uncertainties [15]. Standard Reference Material (SRM) is a trademarked name used by NIST for Certified Reference Materials.

Three SRM clinkers, 2686, 2687, and 2688 exhibit a range of textures and phase abundance and are intended to be used in developing and testing quantitative methods for cement analysis, primarily microscopy and X-ray powder diffraction. SRM 2686a (the successor to SRM 2686) has an intermediate grain size, heterogeneous phase distribution and periclase disseminated throughout. SRM 2687a has a fine-grained, moderately heterogeneous texture. SRM 2688 is coarse-grained with uniformly-distributed silicates and matrix (Figure 1).

3. Test Method Development

Initial interlaboratory studies by the ASTM XRD TG in the 1980’s involved sets of compounded mixtures of lab-synthesized phases to serve as calibration mixtures and a second set to serve as validation mixtures; the NIST RM clinkers were later used to determine precision and bias [7,8]. Using selective extractions to concentrate the interstitial phases, precisions of 1.1 % within-lab 1s (repeatability) and 1.7 % between-lab 1s (reproducibility) were calculated on a whole clinker basis. The mean values from the participants closely mirrored the known RM values, leading to a conclusion of no apparent bias.

The efforts of the task group culminated in 1998 with the first standard test method for X-ray powder diffraction analysis of cements, ASTM C 1365, Standard Test Method for Determination of the Proportion of Phases in Portland Cement and Portland-Cement Clinker Using X-ray Powder Diffraction Analysis [16,17] as a performance-based standard. While most standard test methods use an explicit protocol, this test method allows flexibility in lab procedure but requires that a set of performance criteria must be demonstrated via analysis of certified reference materials.

The ASTM C 1365 test method was initially based upon the internal standard method using calibration curves but the performance-based approach easily accommodated growing popularity of the Rietveld method. The adoption of the Rietveld method however has presented one new shortcoming. Inherent in the calculations is a data normalization that may obscure bias. In the traditional calibration curve approach that assesses each phase individually, having a data set sum to less than or greater than 100 % indicates some problem with the data or the calibrations that needs additional investigation. While the Rietveld approach has improved consistency, differences between laboratory procedures may result in significant disagreement, so the need to demonstrate appropriate test performance remains with the SRM clinkers and proficiency testing using cements providing a means to qualify laboratory performance.

4. Measurement Uncertainty in X-ray Powder Diffraction Measurements of Cements

XRD measurements of hydraulic cements, like any measurement process, are subject to a random and a lab-specific systematic bias (error) [18]. Four factors contribute to testing variability: 1) the operator, 2) the equipment, 3) instrument calibration, and 4) the testing environment [19]. For example, a new operator may not have as much experience in phase identification and quantitative analysis, one instrument may be lower-powered than others, counting statistics (count time, detector design), specimen grinding and mounting procedures, structure models, and analysis codes. While not an exhaustive list, these variables are relatively constant within a lab, imparting minor measurement variability between specimen replicates. However, they will generally vary between labs, resulting in the larger differences in between-lab test results.

Precision is defined within ASTM as "the closeness of agreement among test results obtained under prescribed conditions" [19]. Precision is expressed as repeatability (within-laboratory, designated s_r) which excludes the four factors and reproducibility (between-laboratory, designated s_R), which includes the four factors. Both measures are expressed as standard deviations of replicate analyses. From the s_r and s_R, the maximum difference (d2s) between two test results may be calculated by multiplying the respective standard deviation by 2.77 to obtain the 95 % repeatability (r) and reproducibility (R) limits [19].

These measures form the basis for qualification in ASTM C1365 using a certified reference material portland cement clinker. The qualification provides both the lab and the user of the test results with a degree of confidence that the test can be successfully accomplished. This is particularly important now where, as mentioned earlier, the normalization in the Rietveld calculation may obscure bias.

An alternate validation approach, proficiency testing, provides a means to test method and lab performance using a wider variety of materials. For cements analyses, laboratories provide a single analysis on each of two cements using a consensus for phase abundance and comparison to the ASTM C1365 precision qualification criteria. Both of these approaches will be illustrated.

In the first example, NIST SRM clinker 2688 has been analyzed by 11 individual laboratories using X-ray powder diffraction. Plots of their results are shown in Figure 2 with the three replicate determinations for each phase. The blue box here encompasses the $\pm$ 1s reproducibility limits for information while the green box represents the qualification criteria, $\pm$ d2s, the reproducibility limits. The displacement between individual replicate determinations for each lab represents the repeatability and the displacement of the triplicate clusters between labs represents reproducibility. While not illustrated in the plots to maintain simplicity, the d2s limits for repeatability are coincidentally approximately the width of the blue box. Most labs exhibit a similar repeatability, which generally falls within method limits.

Greater differences are seen between lab determinations and, in some cases, one may speculate as to the sources of lab bias. In the cases of labs 6 and 11, for example, there appears to be a correlation between the alite and belite test results. These results may reflect preferred orientation of the silicates and the difficulty in estimating silicate scale factors after orientation corrections have been applied.

Figure 1. Standard Reference Material (SRM) Clinkers 2686a (top), 2687a (middle) and 2688 exhibit a range of textures and compositions and are used for developing and testing methods for quantitative phase analysis.

So, for a lab to qualify using this SRM, their triplicate results (repeatability) should not be displaced by more than the width of the blue box and their test result must remain within the green box. While both labs 6 and 11 fall within the d2s bounds for alite, they fail due to the bias in belite determination. In some cases where lab repeatability is relatively large, bias may be reduced by establishing a test result as a mean of replicate measurements. This can be imagined in the case where lab 1 has its first aluminate determination on the limit and the third exceeding the limit. By re-defining a test result as the mean of n=3 replicates, they would qualify. By doing so, labs 1, 3, and 5 would be able to qualify their ferrite determinations. Alternatively, they could assess their test procedures to determine and resolve the source of the bias.

While the SRM clinkers have been very useful both in test method development and for validating lab performance, there is a need for reference materials that cover the more complicated phase assemblage of cements. While certified reference cements for phase abundance could be developed, proficiency testing may be a more practical approach.

4. Application of Proficiency Testing to Assess Laboratory Bias

Proficiency testing is a development based upon interlaboratory programs to evaluate test methods and laboratories using paired samples for chemical analyses of rocks and cements by W.J. Youden [20,21,22]. This approach has been used to assess test precision and to evaluate laboratory performance.

Samples of two different, but similar, cements are distributed to a set of laboratories. Each laboratory reports a single test result for each cement phase for each of the two cements. A consensus value is taken as the median value of the data, used because of its insensitivity to outliers. Consensus values often mirror the reference values when a large number of labs provide estimates. While not a large number of labs in the original inter-laboratory study (Figure 2), the SRM 2688 alite median of 65.1 % closely reflects the 66.1 % certified value.

In the following examples, instead of estimating test precision from the data, we apply existing ASTM performance criteria with the Youden graphical display. This allows a visual assessment of the individual and collective test results to assess compliance of a lab, and to provide some insight on systematic and random error in individual test results.

In this example, a test result is defined as the mean of triplicate determinations. Key assumptions are that repeatability precision from lab to lab is similar and each lab’s systematic bias (error) affects both of their test results similarly. A Youden plot is prepared where each point represents results of an analyte from the pair of cements. A consensus value is established by taking the median of the data, as the median is less sensitive to outlying results, and plotted as intersecting lines at right angles to each other.

Figure 2. SRM 2688 measurement results from 11 laboratories for alite, belite, aluminate, and ferrite with SRM certificate value indicated by a red line and reproducibility qualification limit boxes for the 95 % limits in green and 1s in blue.

If the test method is not biased, the points will form a roughly circular pattern centered on the intersection of the median lines. Systematic bias is seen as points falling along the 45 degree diagonal away from the median intersection. Random bias is seen in the degree to which points fall off the 45 degree diagonal line, as points falling in the upper-left and lower-right quadrants have opposite signs to their individual estimates. If desired, ASTM E2489 provides a means to calculate test precision using paired sample or single sample data [22].

Using the ASTM C1365 qualification criteria and the Youden plot format, we get Figures 3 through 5. These plots have been augmented with graphical features to denote test method qualification criteria. First, the median lines and 45 degree line segment lengths represent the ± d2s, or 95 % limits for reproducibility. The circles represent ± 1s and ± 2s from the median consensus values for user information since to qualify, lab test results must be within the ± d2s limits. An alternate approach to qualify labs was proposed by Youden [21], with lab performance based upon their distance from the consensus as ± 1s, ± 1.5s, ± 2s, ± 2.5s, >2.5s being assigned values of 4 through 0, respectively, along with a sign of + or – if their bias was high or low. For multi-analyte materials like cements, the results are averaged to establish their overall performance score.

5. Observations on the Youden Plots

As an anonymous test program, each lab is aware of their identifying code but not that of any other lab. Plotting of the collective results allows one to quickly compare their reported results against the others and the consensus. The location of their x-y point for each phase reveals both systematic and random error of their testing procedures. Recall that the current reproducibility d2s limits are indicated by the lengths of the median and 45 degree segments. The inner circle (±1s) encloses the best-performing labs and the outer circle the well-performing labs (±2s). Labs 3 and 9 exhibited the greatest difficulties in their analyses whereas labs 2 and 22 generally performed within the ±2s level.

For the alite plot in Figure 3, lab 9 (dark triangle) falls outside the d2s limits, but roughly along the 45 degree line indicating a strong positive bias. Labs 7 (tan triangle) and 10 (blue diamond) exhibit a moderate negative and moderate positive bias, respectively however, they remain within the d2s limits. In contrast, lab 6 (brown +) is located in the lower left quadrant, reflecting a random error. Lab 6 appears to have had difficulty with Cement A, with a low estimate of alite for Cement B, close to the consensus. The apparent correlation between alite and belite estimates are reflected in the belite Youden plot where lab 7 is positively biases and lab 10 negatively biased. In addition, labs 4 and 12 show a large systematic bias while lab 20 shows a large random bias. Given alite has a propensity to preferentially orient and the diffraction patterns of alite and belite are quite similar, some labs may be having difficulties with these effects on the determination of appropriate scale factors that are part of the quantitative estimates.

Laboratory 9 also had significant negative systematic bias for aluminate and ferrite while labs 3 and 11 show significant positive aluminate bias and significant negative ferrite bias for lab 3 and a larger random bias with a low ferrite estimate for cement A. Laboratory 3 also exhibits a large positive bias for periclase as seen in Figure 4.

The calcite plot in Figure 5 shows the elongation of data points reflecting a greater propensity for systematic bias in its phase estimates. This may stem from the propensity for preferred orientation for calcite or from its strong overlap with the alite diffraction pattern. Labs 9 and 3 have systematically high estimates while labs 10 and 12 are systematically low. Lab 5 estimated the calcite content of Cement A close to the consensus but either forgot to include calcite for cement B or had a large random bias component in its test procedure.

In some cases a cement phase is present in only one of the two cements so a jittered dot diagram may be used to depict the results along with the consensus value (Figure 6). Labs 9 and 3 performed quite well in their estimation of gypsum, falling well within the d2s values. Labs 12, 10, and 17 significantly underestimate gypsum relative to the consensus while lab 5 significantly overestimates gypsum concentration. Gypsum is another phase that is very prone to preferred orientation, which is likely to affect its phase estimates. These outlying results suggest that these lab's specimen preparation methods and any use of orientation corrections merit investigation.

The ASTM C1365 qualification performance criteria are based on a more exhaustive inter-laboratory study involving eleven competent labs and four cements compounded from the SRM clinkers. Performing within the d2s limits or better ensures that a lab is performing at the level comparable to those in the original study. These data should be revised over time as labs become better acquainted with quantitative X-ray diffraction analysis of cements and as instrumentation and processing software improve. Given estimates of repeatability and reproducibility standard deviations can be made from the paired sample and the single sample study, these performance criteria can evolve [22]. The current qualification criteria are on an individual phase basis. The scoring system proposed in [21] would be useful in routine proficiency testing where a running average of all test results would allow labs the ability to examine their test procedures without being excluded for one bad test result on a pair of specimens.

Zero-value data create some problems for proficiency testing. In this example labs did not designate if a zero value was the result of an actual zero determination or that they did not include that phase in their analysis. The test procedure needs evaluation criteria to establish the presence or absence of a phase so it is clear that the value is a zero value rather than a phase that was not identified and therefore left out of the analysis. Selective extraction for the non-silicate phases, an initial qualitative analysis, or requiring a visual check of the refined phase patterns against the cement pattern are all useful methods to clearly establish the presence or absence of a phase. Finally, the effects of preferred orientation on phase estimates appears to be necessary, and recommendations on specimen preparation and the application or orientation corrections should be established.

Figure 3. Youden plots for alite and belite provide graphical feedback on lab performance for both systematic and random bias.

Figure 4. Youden plots for aluminate and ferrite provide graphical feedback on lab performance for both systematic and random bias.

Figure 5. Youden plots for alite and belite provide graphical feedback on lab performance for both systematic and random bias.

Figure 6. A jittered dot diagram with lab numbers used in place of dots provides a rapid means to illustrate individual lab performance against the consensus for a phase that occurs in only one of the two cements.

6. Conclusions

Validation of quantitative X-ray powder diffraction measurements traditionally involved compounding test mixtures of known phase compositions. Validation is particularly important with the Rietveld method as the normalization will obscure bias. ASTM C1365, Standard Test Method for Determination of the Proportion of Phases in Portland Cement and Portland-Cement Clinker Using X-Ray Powder Diffraction, employs a laboratory qualification using replicate determinations of certified reference materials, such as the NIST SRM clinkers. The performance metrics for repeatability and reproducibility precision and for bias in ASTM C1365 are based on multiple inter-laboratory studies and standardized procedures for estimating precision. An alternate validation approach can be found in a modified routine proficiency testing, where a group of laboratories provide a single analysis on each of two cements using the ASTM C1365 qualification criteria. Quantitative feedback provided in graphical format allow participants to assess results for random and systematic error. Proficiency testing of this sort provides participating laboratories with a quantitative assessment of their performance relative to peers using a wider range of materials encompassing the broad spectrum of modern hydraulic cement production.

References

[1] H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, 2nd ed., Thomas Telford, London, 1997.

[2] P. Stutzman, A. Heckert, A. Tebbe and S. Leigh, *Uncertainty in Bogue-calculated phase composition of hydraulic cements*, Cem. Conc. Res., 61 (2014) 40-48.

[3] A.E. Moore, *Comparison of the Results Obtained for the Compound Composition of Portland Cements by X-Ray Diffraction, Microscopy, and Wet Chemical Methods*, Analysis of Calcareous Materials, S.C.I. Monograph No. 18, pp. 372-390, 1964.

[4] A.E. Moore, *Mineralogical Analysis of Portland Cement by X-Ray Diffraction*, Proc. Soc. Chem. Ind., 18-20, 1970.

[5] L.P. Aldridge, *International Cement Analysis Study. Part 3. Quantitative X-ray Diffraction Analysis of Cements*, Report No. C.D. 2201, Department of Scientific and Industrial Research, New Zealand, 1975, 20 pp.

[6] L.P. Aldridge, *International Cement Analysis Study. Part 4: Comparison of Results*, Report No. C.D. 2267, Department of Scientific and Industrial Research, New Zealand, 1978, 18 pp.
[7] Struble and H. Kanare, *Cooperative Calibration and Analysis of Cement Clinker Phases*, NIST IR 89-4164, 34 pp., 1989
[8] L.J. Struble, *Cooperative Calibration and Analysis of Cement Clinker Phases, Report 2*, Civil Engineering Studies, Structural Research Series No. 556, University of Illinois, 21 pp., 1990
[9] L.J. Struble, *Quantitative Phase Analysis of Clinker Using X-Ray Diffraction*, Cement, Concrete, and Aggregates, Winter, 1991, pp. 97-102.
[10] G. Yamaguchi and S. Takagi, *The Analysis of Portland Cement Clinker*, Principal paper I-3, Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, pp. 181-216.
[11] H. Möller, *Standardless quantitative phase analysis of Portland cement clinkers*, World Cement, September, 1995, pp. 75-84.
[12] J.C. Taylor and L.P. Aldridge, *Full-profile Rietveld quantitative XRD analysis of Portland cement: Standard XRD profiles for the major phase tricalcium silicate (C3S: 3CaOSiO$_2$),* Powder Diffraction 8 (3), September, 1993. pp. 138-144.
[13] P. Stutzman and S. Leigh, *Phase Analysis of Hydraulic Cements by X-Ray Powder Diffraction: Precision, Bias, and Qualification*, Journal of ASTM International, Vol. 4, No. 5, 11 pp., 2007
[14] H.M. Kanare, *Production of Portland Cement Clinker Phase Abundance Standard Reference Materials*, Final Report, Construction Technology Laboratories, December, 1987, 32 p.
[15] P. Stutzman and S. Leigh, *Phase Composition of the NIST Reference Clinkers by Optical Microscopy and X-ray Powder Diffraction*, NIST Technical Note 1441, 50 pp., 2002
[16] ASTM C 1365-06, *Standard Test Method for Determination of the Proportion of Phases in Portland Cement and Portland –Cement Clinker Using X-Ray Powder Diffraction Analysis*, ASTM Book of Standards, Vol. 4.01, ASTM International, West Conshohocken, PA.
[17] P. Stutzman and S. Leigh, *Phase Analysis of Hydraulic Cements by X-Ray Powder Diffraction: Precision, Bias, and Qualification*, Journal of ASTM International, Vol. 4, No. 5, paper ID JAI101085, 11 pp., 2007
[18] W.J. Youden, *Statistical Techniques for Collaborative Tests*, Association of Official Analytical Chemists, Inc., 1973 64 pp.
[19] ASTM E 691, *Standard Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method*, in Annual Book of ASTM Standards, Vol. 4.01, 2001. ASTM International, West Conshohocken, PA
[20] Youden, *Evaluation of Chemical Analyses on Two Rocks*, Technometrics, Vol. 1, No. 4., November, 1959, pp. 409-417.
[21] W.J. Youden, *Statistical Aspects of the Cement Testing Program*, Proc. ASTM, Vol. 59, 1959, pp. 1120-1128.
[22] ASTM E2489, *Standard Practice for Statistical Analysis of One-Sample and Two-Sample Interlaboratory Testing Programs*, Annual Book of ASTM Standards, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016

Author: Paul Stutzman paul.stutzman@nist.gov
Engineering Laboratory
National Institute of Standards and Technology

Bettina Kraft, Tim Link, Frank Bellmann, Mohsen BenHaha, Horst-Michael Ludwig

Produktion und Charakterisierung von Niedrigtemperatur Belitbindern (LTBB)

1. Einleitung

Die Produktion von Portlandzement ist nicht nur mit einem hohen Energieaufwand verbunden, sondern auch für 6-8% des anthropogenen CO_2-Ausstoßes verantwortlich [1]. Daher ist es dringend notwendig alternative Bindemittel zu entwickeln. Es gibt verschiedene Ansätze, wie die benötigte Energie und/oder der CO_2-Ausstoß reduziert werden können. Als einer der vielversprechenden Ansätze seien Belitbinder genannt. Diese werden durch Autoklavieren von CaO- und SiO_2-haltigen Rohmaterialien mit anschließendem Brennen hergestellt [2] – [9]. Zum einen wird bei der Herstellung im Vergleich zum Alit (C_3S) durch die Stöchiometrie des Belit (C_2S) CaO eingespart, zum anderen sind die Brenntemperaturen bei Belitzementen deutlich geringer, als bei herkömmlichen Zementen. Zu nennende Beispiele sind Flugaschen-Belit-Zemente (engl. fly-ash belite cements FABC), Celitement ® und Belitzemente, die aus Zwischenprodukten wie Hillebrandit, C-S-H oder α-C_2SH gewonnen werden.

FABC wird aus Flugaschen und Branntkalk hergestellt. Das Rohmaterial wird bei 200°C für 4 Stunden autoklaviert und anschließend bei 500 – 900°C gebrannt. Der resultierende Binder besteht hauptsächlich aus α'- und β-C_2S, $C_4A_3\overline{S}$, $C_{12}A_7$ und C_3A [2] – [5].

Ishida et al. konnten durch hydrothermale Behandlung Hillebrandit ($Ca_2(SiO_3)(OH)_2$) aus Branntkalk und Kieselsäure oder Quarz synthetisieren. Dabei wurde das Ausgangsmaterial entweder für 10 Stunden bei 200°C oder für 2 Stunden bei 250°C autoklaviert [6]. Sie erhielten stabiles β-C_2S nachdem Hillebrandit bei 600°C gebrannt wurde.

Celitement ® wird aus α-C_2SH und einem SiO_2-haltigen Rohmaterial hergestellt. Dabei wird α-C_2SH mit Quarz oder Hüttensand gemahlen. Dadurch entsteht ein Bindemittel, das hauptsächlich aus röntgenamorphem Material besteht und das hydraulisch reaktiv ist [9].

Die Dehydratation von α-C_2SH wurde von verschiedenen Autoren untersucht. Ishida et al. [10] publizierten, dass die Dehydratation von α-C_2SH zwischen 390 und 490°C beginnt. Die Produkte sind γ-C_2S und eine unbekannte Nebenphase. Myazaki [11] charakterisierte diese Nebenphase als ein neues Polymorph des C_2S und nannte es x-C_2S. Die Kristallstruktur wurde von Toroya et al. beschrieben [13]. Garbev et al. [12] zeigten, dass die Dehydratation ein komplizierterer Prozess ist, als bisher angenommen. Eine häufige Begleiterscheinung bei der Bildung von x-C_2S war die

Bildung von Dellait ($Ca_6[Si_2O_7][SiO_4](OH)_2$). Dies ist ungewöhnlich, da die Entstehung von Dellait bis zu diesem Zeitpunkt nur von hydrothermalen Prozessen bekannt war.

Die hier vorgestellte Studie bezieht sich auf C_2S, dass aus α-C_2SH gebildet wird und vor allem auf den Resultaten von Link et al. basiert [7], [14]. Sie zeigten, dass es möglich ist, einen hochreaktiven C_2S-Binder durch die Dehydratation von autoklavierten α-C_2SH herzustellen. Als Rohmaterial wurde hoch disperses SiO_2, $Ca(OH)_2$ und α-C_2SH-Keime mit einem C/S-Verhältnis von 2/1 genutzt. Dieses Material wurde homogenisiert und für 16 Stunden bei 200°C in einem dynamischen Autoklaven hydrothermal (p = 15 bar) behandelt. Es war notwendig, reine Chemikalien zu verwenden, um die Einflüsse der Autoklavparameter von denen aus der chemischen/physikalischen Zusammensetzung unterscheiden zu können. In einem zweiten Prozessschritt wurde das Zwischenprodukt, α-C_2SH, in einem Muffelofen gebrannt. Die Brenntemperaturen lagen zwischen 400 und 800°C. Der so entstandene Binder ist sehr reaktiv und besteht aus einer röntgenamorphem Phase, x-C_2S, γ-C_2S und β-C_2S.

Auf Basis der bisherigen Forschungsergebnisse und dem Wissen um relevante Syntheseparameter war es möglich, die reinen Chemikalien durch Industrieprodukte und –abfälle zu ersetzen. Eisinas et al. [8] und Barthel et al. [15] zeigten, dass es möglich ist, bei vergleichbaren Parametern und aluminiumhaltigen Ausgangsstoffen Mayenit ($12CaO\cdot 7Al_2O_3$ bzw. $C_{12}A_7$) zu synthetisieren. Begarin et al. [16] beobachteten, das sich die Hydratation von Al-dotierten C_3S im Vergleich zu der von reinem C_3S deutlich verlangsamt. Als Ursache für die geringere Hydratationsgeschwindigkeit wurde vermutet, dass sich erst C-S-H-Phasen bilden können, wenn das gesamte Aluminium in C-A-S-H-Phasen gebunden ist. Es ist anzunehmen, dass die Hydratation von C_2S genauso durch Aluminium behindert wird. Daher ist es sinnvoll, Ausgangsmaterialien mit einem geringen Al-Gehalt zu verwenden.

Im Folgenden wird genauer betrachtet, wie sich Industrieprodukte und –abfälle als Rohmaterialen für die Herstellung von LTBB eignen und welche Abweichungen sich im Vergleich zur Verwendung von reinen Ausgangsmaterialien ergeben [14].

2. Versuchsdurchführung

2.1 Ausgangsmaterial

Die Unterteilung der Synthese nach Link [14] in zwei Prozessschritte wurde beibehalten. Im ersten Schritt zur Synthese des α-C_2SH wurden Rohmaterialien in einem vorher berechneten Mischungsverhältnis zusammengestellt und mit α-C_2SH–Keimen und destilliertem Wasser vermengt. Das Gemisch wurde für 20 Stunden bei 200°C in einem Autoklaven hydrothermal behandelt. Anschließend wurde das Zwischenprodukt getrocknet und in einer Scheibenschwingmühle in einem Zirkoneinsatz für 2 Minuten bei 1400 U/min gemahlen. Das dabei entstandene sehr feine Pulver wurde in einem Muffelofen bei 420°C für eine Stunde gebrannt.

Es wurden verschiedene Rohmaterialen für die Synthese des α-C_2SH benutzt. Die zu Beginn verwendeten reinen Chemikalien, wie Nanosilika und Portlandit, wurden durch Klinker, Hüttensand, Quarz und Braunkohleflugasche ersetzt.
Die beiden Klinker stammen aus unterschiedlichen Werken. Sie setzen sich aus den für Klinker im Allgemeinen typischen Phasen, wie C_2S, C_3S, C_3A und C_4AF zusammen. Es wurden bewusst Klinker mit einem geringen Aluminiumgehalt gewählt, wodurch der C_3A-Gehalt sehr gering ausfällt. Zusätzlich zeichnet sich Klinker II durch einen geringen Fe_2O_3-Gehalt aus, wodurch auch der C_4AF-Gehalt sehr gering ist. Bei HÜS handelt es sich um eine gewöhnlich granulierte Hochofenschlacke, die zur Produktion von CEM III ihre Verwendung findet. Die verwendete Braunkohlenflugasche (FA) zeichnet sich durch ihren vergleichbar hohen CaO-Gehalt und ihren hohen Gehalt an röntgenamorphen Phasen aus. Bei dem verwendeten Quarz wurde darauf geachtet, dass die obere Korngröße die Bedingung $d_{95\%} \leq 10$ µm einhält.
Für erste Versuche mit den neuen Rohmaterialien wurde daran festgehalten, dass für die Bildung von α-C_2SH ein C/S-Verhältnis von 2 und die Zugabe von Impfkeimen am geeignetsten ist [14]. Weiterhin wurden Überlegungen angestellt, welche Phasen unter den oben genannten Bedingungen entstehen könnten und wie diese zusammengesetzt sind. Wichtig dabei war die Frage nach Phasen, die SiO_2 oder CaO enthalten. Barthel et al. [15] geben an, dass sich mit ähnlichen Ausgangsmaterialien und Autoklavierbedingungen unter anderem Gehlenit und Katoit ähnliche Phasen bilden. Unter der Annahme, dass sich diese Phasen schneller bilden, als α-C_2SH, wurden sie als potentielle SiO_2- bzw. CaO-Fänger angesehen. Entsprechend wurde die SiO_2- bzw. CaO-Zugabe so angepasst, dass das C/S-Verhältnis, nach der Bildung der oben genannten Phasen immer noch 2 entspricht. In Tab. 1 ist die Zusammensetzung ausgewählter Rohmaterialmischungen zu finden.

Tab. 1:
Zusammensetzung der verwendeten Rohmaterialmischungen für die α-C_2SH-Synthese

	HÜS (%)	**Klinker I (%)**	**Klinker II (%)**	**FA (%)**	**Quarz (%)**	**$Ca(OH)_2$ (%)**
W83	40	-	-	-	14	46
W109	62	-	-	-	5	33
W102	-	45	-	-	20	35
W123	-	94	-	-	6	-
W146	-	-	96	-	4	-
W88	-	-	-	40	9	51
W89	-	-	-	20	19	61

2.2 Methoden

Die Phasenzusammensetzung aller Zwischenprodukte und Binder wurde mittels Röntgendiffraktometrie (QXRD) bestimmt. Dabei wurde ein Siemens D5000 Diffraktometer verwendet, das mit Kupferstrahlung bei 40 kV und 40 mA arbeitet. Die Abtastung erfolgte mit einer Schrittweite von 0,02 ° 2 θ über einen Winkelbereich von 12 bis 90 ° 2θ mit 6 Sekunden Zählzeit pro Schritt. Die Rietveld-Verfeinerung wurde mit

Hilfe von AutoQuan (Version 2.8.0.1 QXRD Eigenmann GmbH) berechnet. Wie bei Link beschrieben, ist es sinnvoll, das G-Verfahren zur Bestimmung der röntgenamorphen Anteile der verschiedenen Proben (Zwischenprodukt und Binder) zu verwenden [14]. Zinkit wurde als externer Standard verwendet und der Massenabsorptionskoeffizient (MAC) wurde an die Phasenzusammensetzung des Zwischenproduktes bzw. Bindemittels angepasst.
Die Wärmefreisetzung der Binder während der Hydratation wurde mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie bestimmt (ToniCal Trio Toni Technik, Berlin). Da der Wasseranspruch der Bindemittel unterschiedlich ist, wurde dieser an eine vorher festgelegten Konsistenz für jede Probe angepasst. Dies wurde vor der kalorimetrischen Untersuchung durch schrittweise Zugabe von Wasser zu einer definierten Menge an Bindemittel durchgeführt, bis eine mit normaler Zementpaste vergleichbare Konsistenz erreicht wurde. Der W/F lag für alle Proben zwischen 0,47 und 0,55. Je nach Dichte und W/F-Wert des Materials wurden 8 bis 10 g Feststoff eingewogen.

3. Ergebnisse und Diskussion

QXRD-Untersuchungen an den Zwischenprodukten zeigten, dass neben dem gewünschten α-C_2SH weitere Phasen zu finden sind, siehe Tab. 2. Der α-C_2SH-Gehalt variiert zwischen 40 % und 75 %, abhängig vom verwendeten Probenmaterial. Eine Vielzahl der gefundenen Phasen in den Klinker-Proben war schon vor dem Autoklavieren im Probenmaterial vorhanden, wie zum Beispiel Brownmillerit (C_4AF) und C_3S. Davon war bei den Berechnungen nicht ausgegangen worden, wodurch sich die zum Teil niedrigen α-C_2SH-Gehalte erklären. Unabhängig von den Ausgangsmaterialien bildeten sich bei allen Mischungen während der Synthese zwischen 3 - 25 % Hibschit ($Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_4$ für $0,2 < x < 1,5$). Der genaue SiO_2-Gehalt in der stöchiometrischen Zusammensetzung des Hibschit ist nicht bekannt. Auch wurde die Bildung des Hibschit nicht erwartet. Allerdings lässt sich der Gehalt an Hibschit in einen Zusammenhang mit dem Al-Gehalt der Rohmaterialmischungen bringen. Je höher der Al-Gehalt, umso mehr Hibschit wird gebildet. Auf Grundlage der Phasenzusammensetzung der ersten Proben wurde die Berechnung der Rohmaterialien neu überdacht und angepasst. Dabei wurden Korrekturfaktoren für die bestehenbleibenden Phasen und für die Neubildung des Hibschit eingefügt. Das Einsetzten der ersten Rohmaterialzusammensetzung in das neue Rechenschema ergab einen ähnlichen Phasengehalt, wie der, der durch QXRD ermittelt wurde.
Nach dem Brennen wurden die Phasenzusammensetzungen aller Binder mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie ermittelt, siehe Tab. 3. Dabei zeigte sich, dass neugebildete kristalline Phasen x-C_2S, γ-C_2S und Mayenit sind. Ferner beinhalten alle Binder über 50 % röntgenamorpher Phasen. Bei den restlichen Phasen handelt es sich um Rückstände aus den Rohmaterialien, die beim Autoklavieren nicht umgesetzt wurden. In keinem der Binder konnte Hibschit nachgewiesen werden. Es ist daher zu vermuten, dass sich dieser entweder in Mayenit oder röntgenamorphe Phasen umgewandelt haben.

Mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie wurde die Gesamtwärme und die Wärmeentwicklungsrate der Binder über 72 h detektiert. In Abbildung 1 bis 6 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Wärmefreisetzung nach 72 h liegt für alle Binder zwischen 188 und 246 J/g. Je nach Rohmaterial beginnt und endet die Accelerationsperiode früher oder später. Bei den HÜS-Bindern beginnt die Accelerationsperiode nach 4 h, nach 8 h erreicht sie ihr Maximum und nach insgesamt 20 h ist die Hydratation weitestgehend beendet. Die Accelerationsperiode von Bindern mit Klinker I beginnt nach ca. 8 h. Das Maximum wird nach weiteren 5 Stunden erreicht und nach ca. 40 h ist keine Wärmefreisetzung mehr zu messen. W146 weist eine deutlich ausgeprägtere initiale Reaktion auf, als die Binder mit Klinker I.

Tab. 2:
Zusammensetzung der Hauptphasen der Zwischenprodukte

	Rohmaterial	**α-C_2SH (%)**	**Hibschit (%)**	**C_4AF (%)**	**Quarz (%)**	**$Ca(OH)_2$ (%)**	**Röntgen-amorpher Anteil (%)**
W83	HÜS	65	11	-	-	2	13
W109	HÜS	53	16	-	-	3	26
W102	Klinker I	75	3	2	-	-	5
W123	Klinker I	56	10	10	-	2	21
W146	Klinker II	66	15	-	-	6	3
W88	FA	40	25	-	4	6	21
W89	FA	61	12	-	4	5	15

Tab. 3:
Zusammensetzung der Hauptphasen und Gesamtwäremeentwicklung nach 72 h der Binder

	Rohmaterial	**x-C_2S (%)**	**Y- C_2S (%)**	**C_4AF (%)**	**$C_{12}A_7$ (%)**	**Röntgen-amorpher Anteil (%)**	**Gesamt-wärme nach 72h (J/g)**
W83	HÜS	7	7	-	5	68	219
W109	HÜS	11	10	-	7	62	203
W102	Klinker I	11	10	2	-	55	216
W123	Klinker I	5	5	12	-	64	246
W146	Klinker II	7	12	-	6	53	228
W88	FA	8	12	-	9	56	188
W89	FA	8	12	-	4	65	219

Abb. 1: Wärmeentwicklungsrate der HÜS-Binder

Abb. 2: Gesamtwärmefreisetzung der HÜS-Binder

Abb. 3: Wärmeentwicklungsrate der Klinker-Binder

Abb. 4: Gesamtwärmefreisetzung der Klinker-Binder

Abb. 5: Wärmeentwicklungsrate der Flugaschen-Binder

Abb. 6: Gesamtwärmefreisetzung der Flugaschen-Binder

Außerdem ist die dormante Periode bei W146 deutlich kürzer und das Maximum der Accelerationsperiode fällt deutlich geringer aus. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei FA-Bindern. Auch hier ist die initiale Reaktion deutlich erhöht und die dormante Periode verkürzt. Diese endet bereits nach ein bis zwei Stunden und die Accelerationsperiode fällt mit 10 h verhältnismäßig kurz aus. Das Maximum wird nach insgesamt 6 bzw. 7 h erreicht. Diese Reaktionsweise von W146, W88 und W89 wird wahrscheinlich durch Mayenit in den Proben bedingt. Bereits Locher et al. beschrieben, dass Mayenit zügig mit Wasser reagiert [17]. Um diesen Effekt zu vermindern, sollte die Mayenit-Bildung möglichst gering gehalten werden. Da der Mayenit-Gehalt von dem Hibschit-Gehalt

des Zwischenproduktes abhängt, sollte nach Wegen gesuchten werden, wie die Bildung von Hibschit während des Autoklavierens verhindert werden kann. Ansonsten sollte auf Al-haltige Rohmaterialien verzichtet werden.

Es lässt sich kein Zusammenhang zwischen den bekannten reaktiven Phasen, wie x-C_2S und Mayenit und der Wärmefreisetzung nach 72 h erkennen. Die Summe der reaktiven Phasen schwankt zwischen 5 und 18 % und erscheint zu klein um die oben genannten Wärmemengen freisetzen zu können. Außerdem ist zu erkennen, dass der Wärmfluss bei keiner Probe mit dem von Link et al. Beschriebenen übereinstimmt. Es fehlt die x-C_2S spezifische Verlängerung der Decelerationsphase [7]. Daher wird angenommen, dass sich in dem röntgenamorphen Anteil der Binder reaktive Phasen verbergen. Es ist anzunehmen, dass die Wärmefreisetzung auf der Hydratation des amorphen Anteils des Binders beruht. Dies wird auch von Link [14] beschrieben.

4. Zusammenfassung

Das Ziel der Untersuchung bestand darin, zu zeigen, dass es möglich ist, den von Link [14] beschriebenen Prozess zur Herstellung von LTBB nicht nur mit reinen Chemikalien, sondern auch mit Industrieprodukten und –abfällen erfolgreich durchzuführen. Dazu wurde für die Charakterisierung in erster Linie QXRD und DCA verwendet.

In dieser Studie wurde gezeigt, dass es mit allen verwendeten Rohmaterialen möglich war, ein Zwischenprodukt zu synthetisieren, das α-C_2SH enthält. Die Menge des α-C_2SH in den Zwischenprodukten variiert von 40 % bis 75 %, abhängig von dem verwendeten Rohmaterial.

Es konnte ein Berechnungsmodell für α-C_2SH-Synthese mit Industrieprodukten und –abfällen aufgestellt werden. Durch weitere Forschungsarbeit sind Verbesserungen des Modells möglich.

In allen Bindern, die durch Mahlen mit anschließendem Brennen aus diesen Zwischenprodukten gewonnen wurden, konnte x-C_2S nachgewiesen werden. Ferner waren allen Binder reaktiv, wobei der Verlauf der Wärmeentwicklungsrate und die Gesamtwärmefreisetzung nach 72 h auch wieder von dem verwendeten Rohmaterial abhängt.

Danksagung

Das Forschungsprojekt wurde von HeidelbergCement Technology Center finanziert.

Literatur

[1] Oliver, J.G.J., Janssens-Maenhout, G., Peters, J.A.H.W.: *Trends in Global CO2 Emissions*, PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, PBL Publication Number 1148, 2013.

[2] Goñi, S., Guerrero, A., De Luxán, M.P., Macías, A.: *Dehydration of pozzolanic products hydrothermally synthesized from fly ash: Microstructure evolution*, Materials Research Bulletin, Vol. 35 (2000), 1333-1344

[3] W. Jiang, D.M. Roy, *Hydrothermal processing of new fly ash cement*, Am. Ceram. Soc. Bull. 71 (1992), 642–647.

[4] A. Guerrero, S. Goñi, A. Macías, M.P. Luxán, *Hydraulic activity and microstructural characterization of new fly ash-belite cements synthesized at different temperatures*, J. Mater. Res. 14 (1999), 2680–2687.

[5] A. Guerrero, S. Goñi, I. Campillo, A. Moragues,: *Belite cement clinker from coal fly ash of high Ca content. Optimization of synthesis parameters*, Environ. Sci. Technol. 38 (2004), 3209–3213.

[6] Ishida, H., Sasaki, K., Mitsuda, T.: *Low-temperature synthesis of β-Ca2SiO4 from hillebrandite*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 75 (1992), 2427-2432

[7] Link, T. Bellmann, F., Ludwig, H.M., BenHaha, M.: *Reactivity and phase composition of Ca2SiO4 binders made by annealing alpha-dicalcium silicate hydrate*, Cement and Concrete Research 67 (2015), 131 - 137

[8] Eisinas, A. Doneliene, J., Baltakys, K., Urbutis, A.: et al, *Hydrothermal synthesis of calcium aluminium hydrate-based adsorbent for the removal of CO2*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol 131 (2018), 537 – 544

[9] Stemmermann P., Schweike, U., Garbev, K. Beuchel, G.: *Celitement – a sustainable prospect for the cement industry*, Cement International, 5, 8, (2010) 52 – 66

[10] Ishida, H., Yamazaki, S., Sasaki, K., Okada, Y., Mitsuda, T., *α-dicalcium silicate hydrate: preparation, decomposed phase, and its hydration*, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993), 1707–1712.

[11] Miyazaki, M., Yamazaki, S., Sasaki, K., Ishida, H., Toraya, H.: *Crystallographic data of a new phase of dicalcium silicate*, J. Am. Chem. Soc. 81 (1998), 1339–1343

[12] Garbev, K., Gasharova, B., Stemmermann, P.: *First Observation of First observation of α-Ca2[SiO3(OH)](OH)–Ca6[Si2O7][SiO4](OH)2 phase transformation upon thermal treatment in air,* J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 263–271

[13] Toraya, H. Yamazaki, S.: *Simulated annealing structure solution of a new phase dicalcium silicate Ca2SiO4 and the mechanism of structural changes from α'L-dicalcium silicate via the new phase*, Acta Crystallogr. B 58 (2002) 613–621.

[14] Link, T. *Entwicklung und Untersuchung von alternativen Dicalciumsilicat-Bindern auf Basis von α-C_2SH*, Bauhaus-Universität Weimar, 2017

[15] Barthel, M., Peplinski, B.; Rübne, K.: *Synthese hydraulischer Phasen in Papierasche und Braunkohlenflugasche durch hydrothermale Behandlung*. ibausil Tagungsbericht Band 1. 2015.

[16] Begarin, F. Garrault, S., Nonat, A., Nicoleau, L.: *Hydration of alite containing aluminium* Advances in Applied Ceramics, 2010

[17] Locher, F. W. *Zement Grundlagen der Herstellung und Verwendung Kapitel 3.1.5 12/7-Calciumaluminat* Verl. Bau und Technik, 2000

Ansprechpartner:

Bettina Kraft
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystraße 11

99421 Weimar

Bettina.ines.elisabeth.kraft@uni-weimar.de

Adolphs, J.; Georgi, N.; Kolesnikov, A.; Möllmer, J.; Rückriem, M.; Schreiber, A.

Water Vapor Sorption and In Situ Determination of Swelling and Shrinkage of Hardened Cement Paste and Concrete

1. Introduction

Concrete structures are often permanently exposed to external weather conditions. Especially the changing humidity has a massive effect on the mechanical properties. This leads to the penetration of water vapor in the existing pore spaces, which is adsorbed there or capillary condensed and can lead to mechanical deformation. Thus, both the pore size distributions and the overall geometry of the material are influenced. For this purpose, experiments with mercury porosimetry [1], helium pycnometry [2], SAXS and SANS [3] as well as inverse gas chromatography (IGC) [4] on pre-moistened hardened cement pastes were carried out, all of which showed a moisture-induced nonlinear swelling behavior. To investigate these effects in detail, a patent pending measuring apparatus is presented, which simultaneously determines gravimetrically water vapor sorption isotherms and the associated volume and length changes on 12 samples. Starting from the description of adsorption by means of the "Excess Surface Work" theory (ESW) [5], the method is extended by a variable pore diameter during adsorption. The pore diameter is described by a harmonic potential, where the Hook constant is calculated from the elastic modulus of the substance and describes the elastic deformation of the pore. The water vapor sorption on Vycor glass is explicitly discussed, as well as the swelling behavior of cement stone and concrete compared.

2. Experimental Procedure

2.1. Materials

Hardened cement paste (hcp) is usually made of calcium silicate hydrate and is the binder in concrete. The different ratio of water to cement (w / c value) has a significant influence on the pore structure, overall porosity and mechanical properties. The hcp tested here was Portland cement, w / c = 0.4 and hydrated for 28 days. Abb. 1 left shows SEM image of the hcp structure. In addition to a sponge-like structure, domains characterized by larger pore areas (<200 nm) are also recognizable. Abb. 1 on the right shows a photograph of a concrete specimen for the preliminary external examination with the optical detection unit. Inhomogeneities are clearly visible due to the use of different aggregates in the microstructure composition

Abb. 1: Left REM of hardened cement paste hcp [1] (Portland Cement w / c = 0.4, 28 days hydrated). Right Drill core from a road surface for the investigations of moisture-induced swelling and shrinkage (samples 3 x 3 cm, height 1 cm, w / c = 0.4).

2.2 Experimental Program
2.2.1 Water Vapor Sorption

The base unit for the patent-pending Swelling Shrink Analyzer QSA is the POROTEC GraviSorp 120 Dynamic Water Sorption device, a programmable fully automatic multisampler with sample carousel for 12 samples. The temperature range can be selected between 18 ° C and 40 ° C with a programmable humidity range between <1% rel. F. and 98% rel. F. The scale has a capacity of 120g and is therefore well suited for inhomogeneous materials such as mortars and concretes. As part of a ZIM research project, the GraviSorp will be expanded with an image analysis and pycnometer unit, as shown in Abb. 2. The gravimetric water vapor sorption measurements were carried out with the GraviSorp 120.

Abb. 2: Schematic representation of the planned construction of the swelling and shrinkage analysis device (QSA).

2.2.2 Optical Measurement of the Length Change

This measuring unit consists of an optical system - camera, a lens, a bellows, a telecentric illumination and the external transparent regulated humidity chamber for the results presented here. The camera and lens are attached to a movable tripod. Concrete samples were optically measured with this preliminary measuring arrangement. The method calculates from a reference image of the sample $G(\vec{x})$, which represents the intensity at the location $\vec{x}$ and a moisture-exposed sample $F(\vec{x})$ a shift $\vec{d}$. Where $\overrightarrow{d}$ and $\vec{x}$ are 2-dimensional vectors. The image is divided into 8x8 pixel blocks with respect to the shift $\overrightarrow{d}$. The displacement vector $\overrightarrow{d}$ is obtained by minimizing the mean squares according to the formula:

$$\vec{d} = argmin \sum \left| G\left(\vec{x} - \vec{d}\right) - F(\vec{x}) \right|^2 \qquad (1)$$

determined. The shift $\vec{d}$ is a fraction of the size of a pixel. Therefore, the intensity $G(\vec{x} - \vec{d})$ must be obtained by interpolation [1]. Abb. 3 shows schematically the method.

Abb. 3: Schematic representation of the shift in the intensity profile.

The minimization of the error function of the mean square in equation (1) can be achieved by solving the linearized problem by means of Taylor approximation of the shifted intensity distribution. The digital image correlation not only allows the representation of the distortion field, but also the quantitative determination of the areas or the change in length of the sample well below the light wavelength up to the 10 nm range.

3. Theory
3.1 Macroscopic Theory for Swelling and Shrinkage

The theoretical description of the adsorption-induced length change begins with the determination of the large-canonical potential of the system. The considered system consists of a single cylindrical pore in a solid medium and can be written as follows:

$$\Omega(R,h) = S_0\gamma_0 + \frac{1}{2}M\frac{(V-V_0)^2}{V_0} + \mu_a N - p_a V + \int_0^h \rho S B e^{\frac{-t}{\lambda t_0}} dt - \mu_g N + p_g V \qquad (2)$$

The great canonical potential is a function of two variables - the radius of the pore *R* and the thickness of the film adsorbed on the pore wall *h*. The term $S_0\gamma_0$ is the energy of the "dry" body (without adsorbed film), $\frac{1}{2}M\frac{(V-V_0)^2}{V_0}$ is the energy of the elastic deformation, $\mu_a N - p_a V$ is the Helmholtz free energy of the adsorbed Films, ρ $\rho\int_0^h Be^{\frac{-t}{\lambda t_0}}dt$ is the external potential of the solid-state continuum in the pore, μ_g is the chemical potential of the gas and p_g is the pressure of the gas outside the pore. *N* is the number of molecules in the adsorbed film and *V* is the volume of the adsorbed film, *ρ* is the density of the adsorbed film, and $S = 2\pi L(R-h)$ is the surface of the film.

3.2 Microscopic Theory for Swelling and Shrinkage

The previously presented model equation (2) is now extended by the following terms for the quantification of surface energies: 1. between gas molecule in the gas phase and gas molecules in the adsorbate phase (assuming a liquid-like state) and 2. between the surface and the gas molecule in the adsorbate phase (Assumption of a liquid-like state). In addition, the information of the pore size distribution was supplemented. In the first model, only a fixed pore size was given as the calculation quantity.
The generalized thermodynamic potential of the osmotic ensemble can be described for a pore in an elastic medium as

$\Omega_a(R,h) = F_{ref} + V_s P_g + \frac{1}{2}\phi M \frac{(V-V_0)^2}{V_0} + S_{lv}\gamma_{lv} + S_s(\gamma_{sl} - \gamma_{s0}) - k_B T ln\left(\frac{p}{p_0}\right) N_a - \left(P_g - P_0\right)V_a + 2\pi L \rho_l w(R) \int_0^h (R-t) e^{-\frac{t}{t_0}} dt$. (3)

The generalized potential is thus a function of the pore radius *R* and the thickness of the liquid film on the pore surface *h*. The other parameters result as the free energy of the reference surface of a dry solid F_{ref} the elastic energy of the deformation $\frac{1}{2}\phi M \frac{(V-V_0)^2}{V_0}$, the free Helmholtz energy of the adsorbed film $S_{lv}\gamma_{lv}$,, the change in the surface energy $S_s(\gamma_{sl} - \gamma_{s0})$, the interaction potential $2\pi L \rho_l w(R) \int_0^h (R-t) e^{-\frac{t}{t_0}} dt$ with $w(R)$ as the energetic parameter, which occurs during the Deformation can change, P_g as the gas pressure, P_0 as the saturation vapor pressure of the gas molecule, the number of molecules N_a, the volume of the adsorbed film V_a, the density of the adsorbed filmρ_l and the contact surface between liquid film and gas phase $S_{lv} = 2\pi L(R-h)$. By assuming a constant film density and a chemical potential, the pressure (p_0) and the density (ρ_l) are respectively equal to the properties of a liquid. Thus, the same thermodynamic potential can be written for a completely filled pore as:

$\Omega \ (R,h) = F_{ref} + V_s P_g + \frac{1}{2}\phi M \frac{(V-V_0)^2}{V_0} + S_s(\gamma_{sl} - \gamma_{s0}) - k_B T ln\left(\frac{p}{p_0}\right) N_a - \left(P_g - P_0\right)V_a + 2\pi L \rho_l w(R) \int_0^R (R-t) e^{-\frac{t}{t_0}} dt.$ (4)

Equation (3) and equation (4) are minimized below taking into account the parameters *R* and *h*. If this is done only for the parameter *R*, one obtains a system of equations for the state before a capillary condensation starts:

$-\frac{RT}{v_m} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = (p - p_0) + \frac{\gamma_{lv}}{R-h} + \frac{|w(R)| R_g T}{v_m} e^{-\frac{h}{t_0}}$ (5)

$\phi M R \frac{R^2 - R_0^2}{R_0^2} = \frac{1}{R}\left[h \frac{|w(R)| R_g T}{v_m} - \left(P_g - P_0\right)h + \frac{|w(R)| R_g T}{v_m} t_0 \left(1 - e^{-\frac{h}{t_0}}\right) + \delta\right] - \frac{\kappa t_0 R_g T}{R v_m}\left[(t_0 - R)\left(e^{-\frac{h}{t_0}} - 1\right) + h e^{-\frac{h}{t_0}}\right]$ (6)

and after the onset of capillary condensation:

$\phi M R \frac{R^2 - R_0^2}{R_0^2} = \frac{1}{R}\left[R \frac{|w(R)| R_g T}{v_m} - \left(P_g - P_0\right)R + \frac{|w(R)| R_g T}{v_m} t_0 \left(1 - e^{-\frac{R}{t_0}}\right) + \gamma_{lv} + \delta\right] - \frac{\kappa t_0 R_g T}{R v_m}\left[t_0 \left(e^{-\frac{R}{t_0}} - 1\right) + R\right]$ (7)

where κ is the derivative of $w(R)$ to *R* and *δ* is the difference of $(\gamma_{s0} - \gamma_{sv})$.

By the equation (5), the film thickness and by the equation (5) and (6) the parameter *R* can be given as a function of the relative pressure and h. The molar volume of the liquid v_m can be determined from the first minimum of the ESW plot of the sorption isotherm. The macroscopic parameter M describes the modulus of elasticity of a pore filled with fluid. Combining the experimentally determined sorption isotherm *N* with the kernel developed for the description of flexibility *A* (based on equations (4) to (7)) and the pore size distribution (PSD) *x*, one obtains

$N = Ax$ (8)

The swelling of the sample can then be determined by the volume change with respect to the original sample:

$\varepsilon = \frac{V - V_0}{V_0}.$ (9)

4. Results and Discussion
4.1 Water Vapor Sorption on Vycor Glass – Effect of Theoretical Parameters

Swelling of a sample affects the pore size distribution. In order to demonstrate this, the created model was tested on the example of sorption of water on Vycor glass (Abb. 4). The experimental data and the experimentally determined swelling of the sample were taken from the literature [7,8]. As a result, a Young's modulus of 39 GPa (M = 13 GPa) was obtained. The pore size distribution results with an average pore size of about 7.5 nm (see Abb. 4, right).

Abb. 4: Left: Sorption isotherm of water / 292 K on Vycor glass (pore size 7.5 nm) and adaptation with the model created and on the right: Determined pore size distribution based on the adsorption and desorption process (M = 13 GPa, Young's modulus = 39 GPa).

Abb. 5: Pore size distribution calculated from the sorption of water / 292 K on Vycor glass by adapting the created model and adopting different modules.

Abb. 6: Left: Pore size distribution of the Vycor glass and assumed bimodal pore size distribution and right: Determined swelling behavior based on the pore size distribution at a constant modulus M (M = 13 GPa, Young modulus = 39 GPa).

By reducing the modulus *M*, the pore size shifts to smaller values (Abb. 6). If a further pore size of 20 nm is assumed (bimodal pore width distribution), the influence of this on the deformation in the smaller pore size range is greater than the effect in the larger pore itself. Abb. 7 illustrates this course. At the same time, at p/p_0 = 0.9, another jump occurs in the course of swelling, which is due to the capillary condensation in the 20 nm pore.

4.2 Water Vapor Sorption on HCP and Concrete

A sorption isotherm measured at 20 ° C is shown in Abb. 7 on the left. The formation of a hysteresis between adsorption and desorption, which is typical for the condensation effects in the mesopores range. A residual load of water of about 2% by mass. indicates a very large interaction at low water concentration. The surface energy would have to be very large in this area. The moisture-dependent dispersive fraction of surface energies on cement stone determined from IGC (inverse gas chromatography) measurements [4] can be seen in Figure 8 on the right. The initially high surface energy of ca. 72 mJ m^{-2} decreases strongly at relative humidities greater than 20% RH, but remains in a range between 30 and 40 mJ m^{-2}. The parameter of the surface energy S is often unknown for previously not considered systems and thus not accessible. In the first version of the macroscopic model equation (2) the consideration of the free energy of the surface was neglected. However, the knowledge of free energy based on measurements of inverse gas chromatography allows the extension of the macroscopic model and serves as method validation.
An essential result of the image analysis on the concrete samples with the described method of digital image correlation is that the edge areas around larger grain sizes in the swelling behavior prove to be highly elastic. This can be recognized by the coloring of the stress fields (see Figure 9 below). The determined change in length in Abb. 9 reaches about 0.2% change at 80% relative humidity. A similar change in length is also obtained for cement paste. Both samples have a w / c value of 0.4. In the case of cement paste, which is responsible for the porosity of the concrete, length changes of no more than 0.4% during a change in humidity from 0% to 100% relative humidity are to be expected.

Abb. 7: Left: Water isotherm at 20 ° C on hcp (Portland cement w / c = 0.4, 28 days hydrated) and Right: Surface energy determined by inverse gas chromatography [4].

Abb. 8: Left: Horizontal portion of the stress field of a concrete sample, center: Diagonal portion of the stress field of a concrete sample and Right: Vertical portion of the stress field of a concrete sample at a relative humidity of 80% and above original image of the test body in plane view (dimensions: L x W x H = 3 x 3 x 1 cm).

Abb. 9: Left: Relative change in length of a concrete specimen during the sorption of water at 298 K and Right: Relative change in length of a cement paste (Portland cement, w / c value = 0.4) during the sorption of water at 298 K.

5. Conclusions

Ambient moisture strongly affects the morphological and therewith, mechanical properties of materials. Experimentally and also with an extended model swelling and shrinkage have been investigated in more detail. For Vycor glass the effect of humidity dependent pore size changes experimentally and theoretically have been analysed. Latest optical analysis technique by advanced image correlation revealed that swelling in concrete is induced by the swelling of the binder hcp in the same order of magnitude. For more details see the latest publication of the authors in [9].

Acknowledgment

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie BMWi/AiF-ZIM (KF 3137701JL3, KF 2067508JL3, ZF4129902GM5)

References

[1] J. Adolphs, P. Heine, M.J. Setzer, Changes in Pore Structure and Mercury Contact Angle of Hardened Cement Paste Depending on Relative Humidity, Materials and Structures Vol. 35 (2002), S. 477-486

[2] M.J. Setzer, C. Duckheim; The Solid-Liquid Gel System of Hardened Cement Paste, Transcon 07 Proc. Of 5th International Essen Workshop 2007

[3] J. Adolphs, Moisture Dependence of Pore Size and Specific Surface Area of Hardened Cement Paste Determined with SAXS and Inverse Gas Chromatography", Symposium on Brittle Matrix Composites 8 / Warsaw in October 23-25, (2006), S. 35-44.

[4]. J. Adolphs; Surface energies of hardened cement paste depending on relative humidity, Materials and Structures 38 (2005), S. 443-448.

[5] J. Adolphs, Excess surface work—A modeless way of getting surface energies and specific surface areas directly from sorption isotherms. Applied surface science 253.13 (2007): 5645-5649.

[6] C.H. Amberg, R. McIntosch; A study of adsorption hysteresis by means of length changes of a rod of porous glass, Canadian Journal of Chemistry, 1952, 30, 1012-1035.

[7] C. Balzer, C. Morak, Relationship between Pore Structure and Sorption-Induced Deformation in Hierarchical Silica-Based Monoliths, Z. Phys. Chem., 2015, 229 (7-8), 1189-1209.

[8] M.A. Sutton, J.-J. Orteu, H.W. Schreier; Image Correlation for Shape, Motion and Deformation Measurements- Basic Concepts, Theory and Applications, Springer 2009.

[9] A. Kolesnikov, Effects of Enhanced Flexibility and Pore Size Distribution on Adsorption-Induced Deformation of Mesoporous Materials. Langmuir (2018).

Contact:

Dr. Jürgen Adolphs juergen.adolphs@porotec.de
Porotec GmbH
Niederhofheimer Str. 55a
65719 Hofheim/Ts.

Lipus, K., Rickert, J.

Modified sulfate resistance test method for cements

1. Introduction

Sulfate waters and soils can cause sulfate attack on concrete durability. If concrete or mortar does not have sufficient resistance to attacking sulfate ions, damages occur. Reactions of sulfate ions with the unhydrated clinker phases and the hydration products of the cement can lead to formation of new phases, which either lead to a softening of the microstructure or to a structural change due to expansion [1]. To avoid this, most national regulations contain specifications for the production and use of concrete with high sulfate resistance. The concrete standard EN 206-1, specifies two exposure classes, XA2 (moderate attack) and XA3 (strong attack). For both classes the use of cement with high sulfate resistance as well as the production of physically dense concrete by a corresponding reduction of the water cement value are required.

Seven cement types with high sulfate resistance, so-called SR cements, are defined in the EN 197-1: 2011. These are Portland, Blast furnace and Pozzolanic cements. The Portland cements (CEM I-SR 0, CEM I-SR 3 and CEM I-SR 5) and the Pozzolanic cements (CEM IV/A-SR and CEM IV/B-SR) are limited in the C_3A content of the clinker. In contrast, Blast furnace cements (CEM III/B-SR and CEM III/C-SR) are not limited in its C_3A content.

According to national guidelines in Germany only four of the seven standardized SR cements, namely CEM I-SR 0, CEM I-SR 3, CEM III/B-SR and CEM III/C-SR, are allowed for XA2 and XA3. In addition to these SR cements, a mixture of cement and hard coal fly ash (pfa) as concrete addition can be used, if the sulfate concentration in the attacking water is limited to 1500 mg/l. Depending on the cement, the proportion of hard coal fly ash in the mixture must be at least 20 or 30 mass % and meet the requirements of EN 450.
Furthermore other cements can be used for XA2 or XA3 concrete application, if these cements have a general building inspectorate approval. For such an approval the testing of the sulfate resistance is carried out on flat prisms made of mortar according to EN 196-1. Therefore, the method currently used in the context of building inspectorate approvals is named SVA flat prism method [2].

At the same time as the cement to be tested, two reference cements, a CEM I-SR and a CEM III/B-SR of the same strength class, must be tested. To assess the resistance to sulfate storage, the mass, the length and the dynamic modulus of elasticity of the flat prisms are to be measured after a storage period of 0, 14, 28, 56, 91 and 182 days. Cracking, deformation and other visible damage are recorded. The test specimens are stored both in sodium sulfate solution (test solution) and in saturated calcium hydroxide solution (comparative solution / reference solution). In addition, the storage should be carried out both at 20 °C and at 5 °C. The essential test criterion is the relative change in length of the flat prisms. After 91 days the relative length change must not exceed 0.50 mm/m and after 182 days 0.80 mm/m. The reference cements are assumed to comply with the limits, generally.

However, in recent years it has been repeatedly shown that the length changes of CEM I-SR specimens can exceed the limit values. Also CEM III/B-SR reference cement samples showed some times unexpected behaviour when tested according to SVA method, e.g. a significant decrease of the dynamic modulus of elasticity. Generally, such malfunction is linked to internal damage of the specimen microstructure due to an inappropriate test method. Against the background of these observations, companies in the cement industry wondered how reliable the results of the SVA method are and what this means for the assessment of test results from SR approval tests. Regardless, both CEM I-SR and CEM III/B-SR cements are well tried and proven cements for concrete with high sulfate resistance for many years. Obviously the current SVA method has some weaknesses in the assessment of the SR property for practical application.

In a research project it was discovered why several SR cements do not meet the criteria for high sulfate resistance tested with the SVA flat prism method under all test conditions. Furthermore the test procedure was modified so that expected test results can be obtained for cements with known high and low sulfate resistance.

2. Experimental program

In the test program regarding the SVA test method, ten CEM I-SR - almost all Portland cements with high sulfate resistance available in Germany – as well as five CEM III/B-SR and five CEM I cements without SR properties were taken into account. Additionally to these cements, after the elaboration of a modified test method, two CEM III/A, two CEM II/B (-S, -V) and mixtures of CEM I and CEM II/A-LL with up to 30 mass % fly ash (pfa) respectively were also investigated regarding their sulfate resistance. In the mixtures, fly ash was taken into account to the cement reactivity with k = 0.4 and 1.0.

The cements were extensively characterized chemically, mineralogically and physically. At first, the sulfate resistance of the cements was determined according to the current SVA flat prisms method. For this purpose, mortar flat prisms with measuring pins for the length change measurements and prisms without measuring pins for the determination of the dynamic modulus of elasticity were produced (Figure 1). Additionally, hardened cement paste specimens were produced and stored in parallel to the mortar specimens in sulfate and reference solutions. Specimens that showed untypical and thus conspicuous behaviour in the SVA examination were examined in more detail. For this purpose, the mortar structures were examined by scanning electron microscopy and the hardened paste structures by means of quantitative X-ray diffractometry to figure out the mineralogical composition.

Figure 1: Mortar flat prisms used in the SVA test method

Figure 2: Cylindric mortar prisms used in the modified (VDZ) test approach

In order to work out a most suitable modified test method, six different approaches beside the SVA test method were investigated (Table 1). The most promising approach was the test of mortar cylinders (Figure 2) tested with a w/c ratio of 0.60, a pre-storage of 1 day at 20 °C and 9 days at 40 °C in mould, and a storage over 182 days in sulfate solution (2125 mg $CaSO_4$, 1035 mg Na_2SO_4, 1000 mg $MgSO_4$ per litre).

The considerations for this new test approach are based on results from previous research work at VDZ [3] and discussions in the CEN working group TC51/WG12/TG1 [4].

Table 1: Test method variations

Parameter	SVA	A	B	C	D	E	VDZ
Test specimens	mortar flat prisms (1 x 4 x 16 cm³)					mortar cylinders (Ø 2 cm x 16 cm)	
w/c ratio	0.60	0.50	0,50	0.50	0.50	0.60	0.60
Pre-storage	14 d, 20 °C	28 d, 20 °C	14 d, 20 °C	in mould, 1 d at 20 and 9 d at 40 °C	14 d, 20 °C	14 d, 20 °C	in mould, 1 d at 20 and 9 d at 40 °C
Sulfate solution	30 g/l sulfate (Na_2SO_4)	3 g/l sulfate (Na_2SO_4)	30 g/l sulfate (Na_2SO_4)	30 g/l sulfate (Na_2SO_4)	3 g/l sulfate (mix#)	30 g/l sulfate (Na_2SO_4)	3 g/l sulfate (mix#)
Examinations	length change, dynamic modulus of elasticity						+ tensile strength
Test duration	91 d, 182 d	364 d	56 d	91 d	182 d	91 d	182 d, 273 d

mix of 2125 mg/l $CaSO_4$, 1035 mg/l Na_2SO_4 and 1000 mg/l $MgSO_4$

3. Results and discussion
3.1 SVA Test method

The investigations confirmed that the occurrence of relatively high length changes in CEM I-SR mortar flat prisms is not uncommon in the current inadequate SVA test procedure (Figures 3 and 4). Of all 20 cements tested (5 CEM III/B-SR, 10 CEM I-SR, 5 CEM I), only eight cements showed expected behaviour, i.e. relative length changes below the test criteria for the SR cements and above for common CEM I. For two CEM I-SR cements, the expansion behaviour did not meet the expectations for all three test criteria. For ten cements, it could not be clearly determined from the relative changes in length whether or not it was SR cement, as the test criteria were only partially met. For the results see also Table 2, columns 2 (SVA 91 d) and 3 (SVA 182 d).

Figure 3: Relative length change according SVA test method at 20 °C, testing criteria: 0.50 mm/m after 91 days as well as 0.80 mm/m after 182 days

Figure 4:
Relative length change according SVA test method at 5 °C, testing criteria: 0.50 mm/m after 91 days

3.2 Microstructural analysis

For the microstructural analysis samples with high length changes had been chosen. The scanning electron microscopic investigations in combination with the X-ray diffractometric phase investigations revealed that secondary gypsum, mainly in form of plaster bands, was formed inducing the observed shown length changes (Figure 5). However, no correlation could be deduced between the amount of gypsum detected by XRD and the alite or C_3A contents or any other phase of the cement clinkers.

Figure 5: Scanning electron micrographs of a sample showing secondary gypsum in the microstructure near the surface, left: fresh broken surface, right: polished section

Beside gypsum, a significant amount of thaumasite was detected in one sample only. As expected, the specimens of this sample were stored at 5 °C and were clearly damaged during testing. The cement clinker of this sample showed the highest C_3A content with approx. 11 mass %. However, experience has shown that the thaumasite formed in this case was not a direct reaction product due to the attacking sulfate, but rather formed via the intermediate stage of secondary ettringite.

3.3 Comparison of the test variations

Tables 2 and 3 give an overview about the relative length changes at the end of the assessment periods for the respective test approach. Italic numbers (also in red) describe combinations with unexpectedly too high or too low length changes of the samples. The test criteria were defined in such a way that the majority of samples meet the expected requirements (SR or not).

Table 2: Results of the relative length change tested at 20 °C in mm/m, all test variations

Test method	SVA 91d	SVA 182d	A 364d	B 56d	C 91d	D 182d	E 91d	VDZ 182d	VDZ 273d
Criteria	0.5	0.8	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8
CEM I	1.01	4.01	1.30	*0.36*	*0.46*	0.73	*0.34*	0.69	1.80
CEM I	*0.32*	0.80	1.25	-	-	-	-	*0.48*	0.82
CEM I	*0.36*	*0.55*	*0.17*	*0.35*	*0.54*	*0.48*	*0.37*	*0.33*	*0.54*
CEM I	0.79	3.89	1.57	-	-	-	-	4.90	det.
CEM I	*0.40*	1.38	0.98	1.8	5.5	2.45	*0.37*	1.03	3.3
CEM I-SR	0.48	0.73	0.47	-	-	-	-	0.28	0.47
CEM I-SR	*0.73*	*1.06*	0.46	-	-	-	-	0.20	0.30
CEM I-SR	0.38	0.64	0.23	*0.79*	*1.40*	*0.78*	0.36	0.18	0.59
CEM I-SR	0.33	*1.02*	0.18	-	-	-	-	-	-
CEM I-SR	*0.58*	*1.35*	0.22	0.48	*0.77*	*3.76*	0.19	0.20	0.33
CEM I-SR	0.44	*1.57*	0.39	-	-	-	-	-	-
CEM I-SR	0.29	*0.90*	*1.91*	-	-	-	-	0.02	0.07
CEM I-SR	*0.60*	*1.11*	0.15	*0.77*	*1.75*	0.51	0.44	0.20	0.35
CEM I-SR	0.41	0.78	0.25	-	-	-	-	-	-
CEM I-SR	0.19	0.34	0.13	-	-	-	-	-	-
CEM III/B	0.17	0.19	0.15	-	-	-	-	-	-
CEM III/B	0.16	0.19	0.14	-	-	-	-	-	-
CEM III/B	0.05	0.08	0.03	-	-	-	-	-	-
CEM III/B	0.12	0.15	0.06	-	-	-	-	-	-
CEM III/B	0.16	0.27	0.13	-	-	-	-	0.20	0.31

det.: deteriorated, ”-”: not determined
numbers in italic and red, unexpectedly too high or too low change in length

According to this the best differentiation between cements with and without SR property could be achieved with the test variation “VDZ”. For this variation the assessment is based on the length change data after a test period of 182 days as well as after 273 days, and test criteria of 0.6 and 0.8 mm/m respectively. All tested CEM I-SR cements did not show unexpected high length changes in the VDZ approach. Due to the distinct behaviour of the CEM III/B in the SVA test only one of these cements were tested with the VDZ approach. Even this CEM III/B showed the expected sulfate resistance.

Table 3: Results of the relative length change tested at 5 °C in mm/m, all test variations

Test method	SVA 91d	A 364d	B 56d	C 91d	D 182d	E 91d	VDZ 182d	VDZ 273d
Criteria	0.5	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8
CEM I	1.54	1.24	0.80	1.03	0.98	*0.28*	0.79	3.70
CEM I	*0.15*	0.71	-	-	-	-	0.82	1.12
CEM I	*0.27*	0.69	*0.39*	*0.41*	0.75	*0.31*	*0.38*	0.87
CEM I	1.90	det.	-	-	-	-	det.	det.
CEM I	*0.30*	det.	2.8	4.0	0.75	0.71	1.36	det.
CEM I-SR	*0.78*	*0.73*	-	-	-	-	0.54	0.76
CEM I-SR	0.33	0.50	-	-	-	-	0.34	0.50
CEM I-SR	0.31	0.45	0.31	*1.29*	0.55	0.28	0.28	0.73
CEM I-SR	0.16	0.44	-	-	-	-	-	-
CEM I-SR	*0.75*	0.38	0.16	0.34	*9.6*	0.28	0.33	0.62
CEM I-SR	0.30	0.25	-	-	-	-	-	-
CEM I-SR	0.28	0.39	-	-	-	-	0.29	0.50
CEM I-SR	*1.44*	0.55	*0.58*	0.21	*0.66*	0.57	0.25	0.45
CEM I-SR	*0.81*	0.59	-	-	-	-	-	-
CEM I-SR	0.35	0.27	-	-	-	-	-	-
CEM III/B	0.28	0.14	-	-	-	-	-	-
CEM III/B	0.15	0.08	-	-	-	-	-	-
CEM III/B	0.14	0.02	-	-	-	-	-	-
CEM III/B	0.09	0.06	-	-	-	-	-	-
CEM III/B	*0.52*	0.32	-	-	-	-	0.07	0.14

det.: deteriorated, ”-”: not determined
numbers in italic and red, unexpectedly too high or too low change in length

In the SVA test, the CEM III/B cements often showed a clear drop in the dynamic modulus of elasticity after about 90 days of testing. Therefore, in addition to the relative change in length, the relative modulus of elasticity was also tested using the VDZ approach. Figure 6 shows the development of the relative dynamic modulus of

elasticity for a CEM III/B cement in both tests. Both at 20 ° C and at 5 ° C, the decrease in the relative modulus of elasticity in the VDZ approach was significantly lower than in the SVA test. Only after more than 182 days was a significant decline of only 5% detectable. In the SVA test, this was around 15% after 182 days. The advantage of the VDZ approach was therefore also evident in this criterion.

Figure 6: Relative dynamic modulus of elasticity of a CEM III/B in SVA test and VDZ approach

The relative flexural tensile strength was used to examine another parameter for suitability as a test criterion for sulfate resistance in the VDZ approach. The correlation between the rel. flexural tensile strength and the rel. change in length is shown in Figure 7. However, a major disadvantage is that the specimens are destroyed in the test of the flexural tensile strength. For multiple test times thus a multiple of test specimens are needed, compared with the examination of the change in length. So for the time the length change criterion is still the decisive one.

Figure 7: Correlation between relative flexural tensile strength and relative change in length

3.4 Cements with several main constituents

After gaining positive experiences with the VDZ approach, regarding to distinguish between known SR and non-SR cements, other cements with several main constituents were also investigated with this test method. Table 4 shows the tested cements and the test results.

Table 4: Results of the relative length change tested at 20 °C / 5 °C in mm/m, VDZ approach

Test method	VDZ 182d at 20 °C	VDZ 273d at 20 °C	VDZ 182d at 5 °C	VDZ 273d at 5 °C
Criteria	0.6	0.8	0.6	0.8
CEM III/A-SR	0.21	0.29	0.14	0.16
CEM III/A	0.22	0.29	0.26	0.33
CEM II/B-S	*0.74*	*1.82*	0.44	*1.32*
CEM II/B-V	0.20	0.25	0.36	0.46
CEM I + 30 % pfa (k = 0.4)	0.13	0.29	0.49	*1.31*
CEM II/A-LL + 30 % pfa (k = 0.4)	0.31	0.49	0.40	*1.61*
CEM II/A-LL + 30 % pfa (k = 1)	0.28	0.29	det.	det.
CEM II/A-LL + 20 % pfa (k = 0.4)	0.22	0.33	*0.63*	det.

k: factor which takes into account the activity of the pfa (acc. to EN 206-1)
det.: deteriorated
numbers in italic and red, change in length above the respective criteria

As expected, the CEM III/A-SR test specimens showed low expansions. But also the test specimens of the other CEM III/A showed a comparable low expansion behaviour and would meet the SR-requirements as well.
The CEM II/B-S showed high length changes and thus not the behaviour like cements with high sulfate resistance. This was expected due to practical experiences.
The CEM II/B-V showed low expansions under all test conditions and thus a good sulfate resistance according to the test criteria.
The tests with CEM I as well as CEM II/A-LL fly ash mixtures gave not unambiguous results. At 20 °C all tested mixtures showed low expansions for. The specimens stored at 5 °C, however, showed expansions up to damages (disintegration).

4. Discussion and conclusions

With the current SVA test procedure used so far in Germany well known SR cements are sometimes showing higher expansions (especially CEM I-SR) or a higher decrease in the dynamic modulus of elasticity (especially CEM III/B-SR) than expected. The main reason for this expansion behaviour is the formation of secondary gypsum, probably due to the high sulfate concentration of the test solution of about 30 g/l [5]. Another significant weakness is the test specimen geometry of 1 x 4 x 16 cm³. The edges and

corners in particular form irregular weak spots for sulfate attack, especially if the mortar of the test specimen is not quite uniform due to sedimentation effects.

Experiments with a more practical test method defined by VDZ were promising. The test solution used was a 3 g/l sulfate solution, which consists of calcium, magnesium and sodium sulfate, similar to real groundwater compositions. The cylindrical specimen geometry in conjunction with a tumbling motion during the first hours of setting and hardening generates more homogeneous test specimens, lowering the dispersion of the test results. This test method made it possible to differentiate more clearly between cements with and without SR properties. All SR cements were confirmed. Two of the five tested Portland cements (without SR property), showed similarly small changes in length as would otherwise be expected for SR cements, because of the low C_3A content of about 6 mass % [6],[7].

Figure 8: Relative change in length according VDZ approach after 182 / 273 days storage at 20°C / 5°C, limit values according VDZ experiences

Tests with other blended cements are also rated positively. In contrast to the blast furnace slag-rich CEM III cements, the CEM II/B-S showed significantly higher expansion as expected (Figure 8). Differences in the expansion behaviour of fly ash-cement mixtures could also be observed (Figure 8), correlating mainly with the temperature impact and the differences in the k factor.

The results obtained so far with the new VDZ approach must be verified with further tests on more cements. It is also necessary to clarify in more detail what the optimal test period is. Furthermore, precision data must be determined.

Acknowledgements

The IGF project 18024 N of VDZ gGmbH was sponsored by the Federal Ministry of Economics and Energy through the Federation of Industrial Cooperative Research Associations as part of the program to promote the Joint Industrial Research (IGF) based on a decision of the German Bundestag.

References

[1] Skalny, J.; Marchand. J.; Odler, I.: Sulfate attack on concrete, Modern Concrete Technology 10, Spon Press, London (2002), 153-162

[2] Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt), Sachverständigenausschuss (SVA), Test plan for the approval test of a cement as SR cement, Berlin

[3] Lipus, K.; Rickert, J.: Impact of low magnesium concentrations on sulphate resistance of cement fly ash blends at practical relevant sulphate attack conditions, 13th International Congress on the Chemistry of Cement, ICCC, Madrid, (2011)

[4] CEN/TR N 865, Cement - Performance testing for sulfate resistance - State of the art report, CEN/TC 51, (2007)

[6] Gollop, R.S.; Taylor, H.F.W.: Microstructural and Microanalytical Studies of Sulfate Attack, V. Sulfate-Resisting Portland Cement: Reactions with Sodium and Magnesium Sulfate Ions; Cem. Concr. Res. 25 (1995) No. 7, S. 1581-1590

[6] Miller D. G.; Manson P. W.: Long-time Tests of Concretes and Mortars Exposed to Sulfate Waters. University of Minnesota, Technical Bulletin 194, (1951), 1-111

[7] e.g. ASTM C150/C150M - 11

Authors:

Dr. rer. nat. Klaus Lipus Klaus.lipus@vdz-online.de
Dr.-Ing. Jörg Rickert

VDZ gGmbH
Research Institute of the Cement Industry
Tannenstraße 2
40476 Düsseldorf

Hartmann, F. A., Meier, M. R., Plank, J.

Wirksamkeit von Verzögerern in gealtertem Zement und reinen Klinkerphasen

1. Einleitung

Zement ist bei Lagerung kein inerter Baustoff, sondern weist ein hohes chemisches Reaktionspotential auf. Die sogenannte Zementalterung beschreibt die vorzeitige Hydratation des Zements (engl. „prehydration“, kurz für preliminary hydration) durch Aufnahme von Luftfeuchtigkeit und CO_2. Erstere wird durch Sorption von gasförmigem Wasser aus der atmosphärischen Luft verursacht und durch die hygroskopische Eigenschaft des Zements begünstigt. Dieser Prozess kann bereits bei der Herstellung von Zement eintreten. Während des Mahlens kommt der Klinker häufig mit Wasser in Kontakt, sowohl zur Temperaturregulierung als auch durch Freisetzung aus zugemahlenem Gips. Weiterhin kann eine Alterung durch unsachgemäße Lagerung des Zements, oftmals in Kombination mit Witterungseinflüssen und unzureichendem Schutz vor hoher Luftfeuchtigkeit, hervorgerufen werden. Die Folgen sind schlecht einzuschätzende Verarbeitbarkeit und gestörtes Abbindeverhalten des Zements, eine für die jeweilige Verwendung ungeeignete Festigkeitsentwicklung [1-3] sowie signifikante Unterschiede in der Wechselwirkung mit Zusatzmitteln [4, 5].

Diese Veränderungen der Zementeigenschaften sind auf die Bildung von Alterungsprodukten auf den Klinkeroberflächen durch Kontakt mit Feuchtigkeit und CO_2 zurückzuführen. Die einzelnen Klinkerphasen weisen dabei verschiedene Reaktions-potentiale auf, beispielsweise sorbieren Aluminate schneller und mehr Wasser als Silikate [6]. Somit sind für Zemente unterschiedlicher Klinkerzusammensetzung Abweichungen in der Alterung zu erwarten. Daher ist es entscheidend, neben den Zementen auch die reinen Klinkerphasen auf ihr Alterungsverhalten zu untersuchen.

In dieser Studie liegt der Fokus auf der Alterung von Tricalciumsilikat $Ca_3(SiO_4)O$ / C_3S und Tricalciumaluminat $Ca_9Al_6O_{18}$ / C_3A im Vergleich zu einem Portlandzement CEM I 52,5 N. Ferner werden die Auswirkungen der Alterung auf die Wechselwirkung von Zement und Klinkerphasen mit Verzögerern untersucht. Als Verzögerer wurden neben dem im Transportbeton weit verbreiteten [7] Natriumgluconat (Na^+ $C_6H_{11}O_7^-$) noch Kaliumpyrophosphat ($K_4P_2O_7$) verwendet. Der Einsatz von chemisch unterschiedlich aufgebauten Verzögerern soll zur Aufklärung der Mechanismen der verzögernden Wirkung in gealtertem Zement beitragen.

2. Versuchsdurchführung

Die Klinkerphasen C_3S und C_3A wurden jeweils in reiner und in dotierter Form synthetisiert. Aus den Naturprodukten Kalkstein und Ton hergestellter Klinker enthält Alkali- und Erdalkalimetalle, welche Einfluss auf die Kristallmodifikation haben. In industriellem Klinker kristallisiert C_3S überwiegend in monokliner Struktur (C_3S_m), welche durch den Einbau von Calcium-, Aluminium- und Eisenionen stabilisiert wird. Gleichermaßen führt ein ausreichend hoher Gehalt von Natrium zur Bildung von orthorhombischem C_3A_o [8]. Bei der Laborsynthese aus Reinstoffen werden dagegen triklines C_3S_t und je nach Na_2O-Zugabe reines kubisches oder ein Gemisch aus C_3A_c und C_3A_o erhalten.

C_3S_m und C_3S_t wurden aus $CaCO_3$ und SiO_2, C_3A_c und C_3A_o aus $CaCO_3$ und Al_2O_3 jeweils im Molverhältnis 3 : 1 hergestellt. Die Hochtemperatur-Festkörperreaktion wurde in Platin/Rhodium-Tiegeln bei 1450 ˚C für C_3S und 1300 ˚C für C_3A durchgeführt. Zur Synthese von monoklinem C_3S wurde mit 1,1 Gew.% MgO und 0,7 Gew.% Al_2O_3 dotiert. Des Weiteren wurden C_3A_c und C_3A_o synthetisiert. Bei C_3A_o muss ein Überschuss an Na_2O zugesetzt werden, um Verluste durch Sublimation während des Sinterns auszugleichen. Der Na_2O-Gehalt im Endprodukt beträgt 3.7 – 4.6 Gew.% [8]. Die Klinkerphasen wurden in einer Planetenkugelmühle aufgemahlen und die Reinheit durch Pulver-XRD (D8 advance, Bruker AXS, Karlsruhe) bestätigt.

Proben von CEM I 52,5 N und den reinen Klinkerphasen wurden für 3 und 14 Tage bei einer Temperatur von 35 ± 2 °C und 90 ± 5 % relativer Luftfeuchtigkeit gealtert. Durch diese extremen Bedingungen wird sichergestellt, dass Wasser auch auf den geringer reaktiven Oberflächen der undotierten Phasen sorbiert [6]. Außerdem kann dadurch eine mehrmonatige Exposition bei gemäßigten Klimaverhältnissen in einem vergleichsweise kurzen Zeitraum simuliert werden. C_3A_c und C_3A_o wurden im Verhältnis 1 : 1 mit Gips ($CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$) vermischt, um die Bildung von Ettringit ($C_3A \cdot 3\ CaSO_4 \cdot 32\ H_2O$) aus Aluminaten und Sulfatträgern während der Zementhydratation abzubilden. Um eine möglichst große aktive Oberfläche während der Alterung zu erzeugen, wurden die pulverförmigen Proben in Portionen von 50 g in sehr dünner Schicht auf 135 x 60 cm Plexiglas®-Platten verteilt.

Zur Untersuchung der Hydratation des gealterten Zements und der Klinkerphasen wurde die Wärmefreisetzung während der Abbindereaktion im isothermen Kalorimeter (TAM Air, Thermometric AB, Schweden) gemessen. Die Verzögerer Natriumgluconat und Kaliumpyrophosphat wurden im Anmachwasser gelöst. Aufgrund der hohen Reaktivität des Aluminats setzt die durch die Ettringitbildung ausgelöste Wärmeentwicklung unmittelbar nach Kontakt der C_3A/Gips-Mischung mit Wasser ein. Das Anmischen muss in diesem Fall *in situ*, also in der Messkammer des Kalorimeters, erfolgen. Die Zugabe des Anmachwassers erfolgt dabei über *admix ampoules*, einer Halterung mit zwei 1 mL-Spritzen sowie einer handbetriebenen Rührwelle mit L-förmigem Rührblatt, an der ein 10 mL-Rollrandglas luftdicht befestigt wird, welches die Probe enthält. Der gesamte Aufbau wird anschließend im Kalorimeter vor Reaktionsstart auf 20 °C equilibriert. Die Zement- und C_3S-Proben wurden außerhalb des Kalorimeters angemischt.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Alterung von CEM I 52,5 N und Klinkerphasen

Vor dem Einbringen in die Klimaboxen wurden von allen Bindemitteln Proben entnommen, diese röntgenographisch charakterisiert, anschließend auf den XRD-Objektträgern mitgealtert und nach 3 sowie 14 Tagen erneut gemessen. Auf der Oberfläche von CEM I 52.5 N konnten dabei als Alterungsprodukte Ettringit sowie die $CaCO_3$-Polymorphe Calcit und Aragonit identifiziert werden, während der relative Anteil an unreagiertem C_3S abnahm.

Bei den Aluminatphasen zeigte C_3A_o innerhalb der ersten 3 Tage eine sehr starke Ettringitbildung, wie in **Abbildung 1** zu erkennen ist. Nach 14 Tagen war dieser Oberflächenettringit komplett zu Aragonit, Calcit sowie dem $Al(OH)_3$-Polymorph Bayerit zerfallen und der Gipsanteil hatte entsprechend wieder zugenommen. Bei C_3A_c war über den gesamten Alterungszeitraum eine langsamere, aber kontinuierliche Bildung von Ettringit und Aragonit zu beobachten. Die unterschiedlichen Reaktivitäten der C_3A-Modifikationen decken sich mit früheren Beobachtungen [9].

Sowohl für C_3S_t als auch C_3S_m war nach 3 Tagen Alterung praktisch keine Veränderung im XRD zu erkennen. Erst nach 14 Tagen konnte die Bildung von Aragonit und Calcit sowie ein korrespondierender Rückgang des unreagierten C_3S beobachtet werden.

Abb. 1: Röntgendiffraktogramme einer frischen binären Mischung aus C_3A_o und Gips sowie nach 3 beziehungsweise 14 Tagen Alterung dieser Mischung.

Die gealterten Ansätze wurden gewogen und die prozentuale Massenzunahme gegenüber den jeweiligen Einwaagen bestimmt (**Abb. 2**). Die Zunahme verlief nicht linear, sondern war in den ersten Tagen der Alterung besonders stark und zwischen 3 und 14 Tagen vergleichsweise geringer. Bei der binären Mischung aus C_3A_o und Gips nahm die Masse zwischen 3 und 14 Tagen sogar wieder ab. Grund dafür ist der Zerfall

von Ettringit (**Abb. 1**) und die resultierende Freisetzung von Kristallwasser. Nach 3 Tagen Alterung betrug die Gewichtszunahme beim Zement und den C_3S-Phasen 9-16 Gew.% wohingegen bei C_3A_o/Gips eine Zunahme von nicht weniger als 47 Gew.% eintrat.

Abb. 2: Prozentuale Massenzunahme von CEM I 52,5 N und Klinkerphasen nach 3 beziehungsweise 14 d Alterung bei 35 °C und 90 % RH.

3.2 Hydratationsuntersuchungen

Ein Vergleich von frischem und gealtertem CEM I 52,5 N zeigte, dass die Alterung grundsätzlich zu einer wesentlich verzögerten Ettringitbildung führt, die vor allem während der ersten Tagen ausgeprägt ist (**Tab. 1**).

Der Zusatz von Natriumgluconat und Kaliumpyrophosphat hatte unterschiedliche Auswirkungen auf die einzelnen Phasen der Hydratationsreaktion.
Die Verzögerer beeinflussten die Ettringitbildung in gealtertem Zement stark. Gluconat verzögerte dabei stärker als Pyrophosphat. Darüber hinaus nahm die verzögernde Wirkung von Gluconat bei längeren Alterungszeiten stark zu, dieser Effekt konnte für Pyrophosphat nicht beobachtet werden.

Tab. 1: Zeitpunkt der maximalen Wärmefreisetzung für Ettringitbildung und silikatische Hauptreaktion von CEM I 52,5 N (w/z = 0,5) mit und ohne Verzögerer, frisch und 3 d beziehungsweise 14 d gealtert, in Stunden nach dem Anmischen.

<table>
<tr><th></th><th colspan="3">Ettringitbildung</th><th colspan="3">Silikatische Hauptreaktion</th></tr>
<tr><th>CEM I 52,5 N</th><th>frisch</th><th>3 d</th><th>14 d</th><th>frisch</th><th>3 d</th><th>14 d</th></tr>
<tr><td>ohne Verz.</td><td rowspan="5">sofort</td><td>1,8 h</td><td>2,5 h</td><td>9,9 h</td><td rowspan="5" colspan="2">nicht nachweisbar</td></tr>
<tr><td>0,05 % NaGluc</td><td>6,3 h</td><td>15,5 h</td><td>14,3 h</td></tr>
<tr><td>0,10 % NaGluc</td><td>18,8 h</td><td>40,5 h</td><td>19,6 h</td></tr>
<tr><td>0,20 % $K_4P_2O_7$</td><td>7,2 h</td><td>8,5 h</td><td>22,7 h</td></tr>
<tr><td>0,40 % $K_4P_2O_7$</td><td>14,3 h</td><td>16,8 h</td><td>38,7 h</td></tr>
</table>

Bezüglich der silikatischen Reaktion des frischen Zements war hingegen Pyrophosphat der stärkere Verzögerer. Die sehr geringe Wärmefreisetzung der Silikatreaktion von gealtertem Zement machte eine Quantifizierung der verzögernden Wirkung unmöglich, da sich die Signale kaum vom Messuntergrund abhoben.

Die unterschiedliche Wirksamkeit der Verzögerer bezüglich Ettringitbildung und Silikatreaktion wurde im Folgenden näher betrachtet. Bei C_3S_m und C_3S_t ohne Verzögerer zeigte eine dreitägige Alterung keine nennenswerte Verzögerung der silikatischen Reaktion, wie dem Vergleich der **Abbildungen 3 und 4** zu entnehmen ist. Die maximale Wärmefreisetzung tritt sowohl in der frischen als auch der gealterten Phase nach etwa 12 h ein.

Gluconat verzögert frisches C_3S deutlich stärker als Zement. Während in frischem CEM I 52.5 N bei Zusatz von 0,05 % bwob (*by weight of binder*) die silikatische Hauptreaktion nach 14 h und bei Zugabe 0,1 % nach etwa 20 h auftrat (**Tab. 1**), konnte diese Reaktion in C_3S_t mit 0,05 % erst nach knapp 24 h und mit 0,1 % innerhalb von 6 Tagen überhaupt nicht beobachtet werden (**Abb. 3**). Die entsprechende Probe blieb unverändert im Anmachwasser und zeigte optisch keinerlei Reaktion.

Pyrophosphat hingegen verzögert frisches C_3S ähnlich wie Zement (**Abb. 3**, **Tab. 1**). Damit ist Gluconat, welches hinsichtlich der Verzögerung der Silikatreaktion in frischem CEM I 52.5 N Pyrophosphat unterlegen war, der effektivere Verzögerer für reines C_3S.

Abb. 3: Vergleich der verzögernden Wirkung von Natriumgluconat und Kaliumpyrophosphat in frischem triklinen C_3S_t (w/b = 0,5).

Bei der Hydratation von gealtertem C_3S ging im Gegensatz zur frischen Phase die Wärmefreisetzung nach dem Lösungsprozess (~ 2 h) nicht auf null zurück (**Abb. 4**). Grund dafür sind die Alterungsprodukte, die als Nukleationskeime für die C-S-H-Bildung wirken. Der während dieser „semi-dormanten" Periode gemessene Wärmefluss ist stark von der Verzögererzugabe abhängig. Für Gluconat konnte dabei und beim Zeitpunkt der maximalen Wärmefreisetzung eine Dosis-Wirkungs-Beziehung beobachtet werden (**Abb. 4** links). Daher ist davon auszugehen, dass der Wirkmechanismus von Gluconat auf einer Adsorption des Verzögerers sowohl auf C_3S als auch auf den Alterungsprodukten beruht, wobei eine höhere Dosierung zu einer stärkeren Bedeckung der Oberfläche und damit geringeren Zahl an gleichzeitig aktiven Hydratationszentren führt.

Bei Zusatz von Pyrophosphat sind der Wärmestrom während der „semi-dormanten“ Periode sowie der Zeitpunkt der maximalen Wärmefreisetzung weniger von der Dosierung abhängig (**Abb. 4** rechts). Als Ursache dafür wird das hohe Calcium-bindevermögen von Pyrophosphat angenommen. Analog zu den als Langzeit-verzögerern genutzten Phosphonaten [10] kann Pyrophosphat gelöste Ca^{2+}-Ionen komplexieren und damit den Aufbau der C-S-H-Phasen verlangsamen. Dieser Prozess ist neben der Verzögererdosierung auch von der Freisetzungsrate der Ca^{2+}-Ionen abhängig. Durch die kontinuierliche Ca-Bindung wird die „semi-dormante“ Periode im Vergleich zum schnell adsorbierenden [11] Gluconat zeitlich stärker verlängert. Die gebildeten Ca-Phosphat-Komplexe präzipitieren nach Überschreiten einer Konzen-trationsschwelle. Bei einer geringen Pyrophosphat-Dosis führen lokale Konzentrations-unterschiede in der Probe dazu, dass dieser Zeitpunkt unterschiedlich schnell erreicht wird. Die C-S-H-Bildung setzt dadurch später ein, der Hydratationsverlauf wird zeitlich gestreckt und die Wärmefreisetzung ist geringer als bei höherer Dosis.

Wie bei den Aluminatphasen war auch in C_3S_t und C_3S_m die Bildung der Alterungsprodukte nach 14 Tagen so weit fortgeschritten, dass keine quantifizierbare Wärmeentwicklung während der Hydratation mehr verzeichnet wurde.

Abb. 4: Vergleich der verzögernden Wirkung von Natriumgluconat (links) und Kaliumpyrophosphat (rechts) in 3 d gealtertem C_3S_m (w/b = 0,6).

In C_3A_c mit Gips und ohne Verzögerer war wie bei Zement eine signifikant verlangsamte Ettringitbildung infolge Alterung zu beobachten (**Abb. 5**). Zusatz von Pyrophosphat führte zu einer zusätzlichen Verzögerung, Gluconat hingegen zeigte keine Wirkung.

Neben der Ettringitbildung wurden weitere Wärmefreisetzungen beobachtet und die zu-gehörigen Phasenbildungen mittels XRD identifiziert. In 3 d gealtertem C_3A_c reagierte innerhalb der ersten 24 h nach Beginn der Hydratation das Alterungsprodukt Aragonit zu Monocarbonat ($C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11\ H_2O$) und Hemicarbonat ($C_3A \cdot 0{,}5\ Ca(OH)_2 \cdot 0{,}5\ CaCO_3 \cdot 11{,}5\ H_2O$). In frischem C_3A_c und C_3A_o konnte die Umwandlung von Ettringit zu Monosulfat ($C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12\ H_2O$) nach ca. 96 h Stunden beobachtet werden. Beide Prozesse wurden ebenfalls ausschließlich durch Pyrophosphat verzögert.

Aufgrund der bereits während der Alterung fortgeschrittenen Ettringitbildung konnte in C_3A_c nach 14 Tagen und im reaktiveren C_3A_o nach 3 beziehungsweise 14 Tagen keine signifikante Wärmefreisetzung mehr während der Hydratation beobachtet werden.

Abb. 5: Auswirkung der Zugabe von 0,4 % bwob $K_4P_2O_7$ auf die Hydratation einer 3 d gealterten binären Mischung von C_3A_c und Gips (w/b = 2,0) zu Beginn der Reaktion (links) und nach 5 Tagen (rechts).

4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Studie wurde die Wirksamkeit der Verzögerer Natriumgluconat und Kaliumpyrophosphat in frischem und gealtertem CEM I 52,5 N, $C_3S_{t/m}$ sowie $C_3A_{c/o}$ / Gips untersucht. Ziel der Untersuchungen mit Klinkerphasen war es, das Verhalten des gealterten Zements und die Wirkung der Verzögerer besser zu verstehen.

Gluconat verzögerte in gealtertem CEM I 52,5 N die Ettringitbildung effektiver als Pyrophosphat, welches jedoch in frischem Zement die silikatische Reaktion stärker verzögerte. Gleichzeitig wurde eine starke Zunahme der Wirkung von Gluconat mit der Alterungsdauer beobachtet. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass der Alterungsprozess alleine bereits die Hydratationsreaktion verlangsamte, wobei dieser Effekt primär in den ersten Tagen der Alterung auftrat. Damit ist bei der Hydratation von kurzzeitig gealtertem Zement der relative Einfluss des Verzögerers am geringsten und der der Alterung am größten. Durch das schlecht kalkulierbare Abbindeverhalten stellt der Einsatz eines solchen Zements für den Anwender ein Problem dar.

Die Hydratation von frischem C_3S wurde durch Natriumgluconat besonders effektiv verzögert, bei einer Dosis von 0,1 % bwob war sie mindestens 6 Tage komplett unterbunden. Dieses Verhalten weicht stark von dem in frischem Zement ab. Im Gegensatz dazu zeigte Pyrophosphat bei der Hydratation beider Bindemittel eine vergleichbare Wirkung. Nach dreitägiger Alterung entsprach die Verzögerung durch Gluconat eher einer linearen Beziehung zwischen Dosis und Wirkung, als Folge eines adsorptiven Wirkmechanismus. Bei Pyrophosphat war die Komplexierung gelöster Ca^{2+}-Ionen und der dadurch langsamere Aufbau der C-S-H-Phasen entscheidend.

In C_3A / Gips trat durch den Alterungsprozess ebenfalls eine signifikante Verlangsamung der Ettringitbildung ein. Einzig die Zugabe von Pyrophosphat führte zu einer zusätzlichen Verzögerung dieses Prozesses.

Literatur

[1] Schmid, G.; Bier, T. A.; Wutz, K.; Maier, M.: *Characterization of the aging behaviour of premixed dry mortars and its effect on their workability properties*, ZKG International 60 (2007), S. 94-103.

[2] Barbic, L.; Tinta, V.; Lozar, B.; Marincovic, V.: *Effect of storage time on the rheological behavior of oil well slurries*, Journal of the American Ceramic Society 74 (1991), S. 954-949.

[3] Whittaker, M.; Dubina, E.; Plank, J.; Black, L.: *The Effects of Cement Prehydration on Engineering Properties*, Cement and Concrete Science, Birmingham, **2010,** S. 101-104.

[4] Winnefeld, F.: *Influence of cement ageing and addition time on the performance of superplasticizers*, ZKG International 61 (2008), S. 68-77.

[5] Dubina, E.; Plank, J.: *Influence of moisture- and CO_2-induced ageing in cement on the performance of admixtures used in construction chemistry*, ZKG International 65 (2012), S. 60-68.

[6] Dubina, E.; Wadsö, L.; Plank, J.: *A sorption balance study of water vapor sorption on anhydrous cement minerals and cement constituents*, Cement and Concrete Research 41 (2011), S. 1196-1204.

[7] Plank, J.: *Applications of biopolymers and other biotechnological products in building materials*, Applied Microbiology and Biotechnology 66 (2004), S. 1-9.

[8] Wesselsky, A.; Jensen, O. M.: *Synthesis of pure Portland cement phases*, Cement and Concrete Research 39 (2009), S. 973-980.

[9] Dubina, E.; Plank, J.; Black, L.; Wadsö, L.: *Impact of environmental moisture on C_3A polymorphs in the absence and presence of $CaSO_4 \cdot 0.5\ H_2O$*, Advances in Cement Research 26 (2014), S. 29-40.

[10] Bishop, M.; Bott, S. G.; Barron, A. R.: *A new mechanism for cement hydration inhibition: Solid-state chemistry of Calcium Nitrilotris(methylene)triphosphonate*, Chemistry of Materials 15 (2003), S. 3074-3088.

[11] Tan, H.; Zou, F.; Ma, B.; Guo, Y.; Li, X.; Mei, J.: *Effect of competitive adsorption between sodium gluconate and polycarboxylate superplasticizer on rheology of cement paste*, Construction and Building Materials 144 (2017), S. 338-346.

Ansprechpartner:

Prof. Dr. Johann Plank, M. Sc. Florian Hartmann, Dr. Markus Meier
sekretariat@bauchemie.ch.tum.de
Technische Universität München
Lichtenbergstr. 4

85747 Garching b. München

Rezvani, M., Proske, T., Herget, C., Graubner, C.-A.

Drying shrinkage behaviour of cement paste and concrete made with eco-friendly limestone-rich cements

1. Introduction

1.1. Motivation

Concrete as the mass building material of the time is responsible for about six percent of the total CO_2 release [1]. The major fraction of concrete's environmental impact comes from the CO_2 emissions during clinker production. It can be realised that a reduction in the Portland cement clinker content in cement can lead to a reduction in the environmental impact of concrete. However, high substitution of clinker by limestone in Portland limestone cements (more than 35 wt.-%) with a common water/cement-ratios is reported to be critical [2]. As a solution, limestone-rich cements with high limestone contents up to 65 wt.-% were developed beyond the limits of EN 197-1 [3] based on a modified concrete technology proposed by [4]. This approach suggests a reduction of water content supported by the optimisation of the packing density and the use of high performance Polycarboxylatether superplasticizer. Nevertheless, preliminary studies, e.g. [3,5,6] showed that the creep and shrinkage characteristics of concretes made of limestone-rich cements are strongly dependent on the type of the used ground limestone as main cement component. Significant change in the magnitude of drying shrinkage up to 80% was reported when the type of limestone was varied.

1.2. Shrinkage of cementitious materials

Shrinkage is defined as the volume change of unloaded hydrated cement paste or concrete due to chemical reactions or change in internal relative humidity (RH). Based on the origin and start time, shrinkage can be classified into plastic shrinkage, chemical shrinkage, carbonation shrinkage, autogenous shrinkage and drying shrinkage [7,8]. Three prominent shrinkage mechanisms that have been proposed are surface free energy, capillary tension and disjoining pressure [9–11]. Increase in RH from near zero to 40% results in a rise in the adsorbed water layers on the surface of solid particles, i.e. C-S-H particles. The reduction in surface energy causes C-S-H sheets distance from each other and swelling occurs. Wittmann, Power and Bažant unanimously attributed this nonlinearity in swelling at RHs of about 40% to the disjoining pressure which was stablished first by Derjaguin [12]. Different factors affect the magnitude of the drying shrinkage of hardened cement paste (hcp) and concrete. Among them, influence of swelling clay minerals [13–16] and alkali oxides [17–20] was reported to be essential, especially at hcp and concrete samples containing limestone. The influence of alkalis on the drying shrinkage of hcp and concrete has been widely studied by many researchers.

1.3. Aim of the study

In this study, drying shrinkage of hardened cement paste (hcp) and concrete made of limestone-rich cements was experimentally investigated. Essential will be the understanding the contribution of different physical and chemical-mineralogical properties of limestone to the drying shrinkage deformation of hardened cement paste and concrete.

2. Test program
2.1. Starting materials

Limestone-rich cements were prepared in a laboratory by mixing an ordinary Portland cement CEM I 52.5 R (clinker > 95 wt.-%) and various contents of limestones. In this paper, the clinker is assumed to be the same as CEM I for calculating the water-clinker-ratio (w/k-ratio). Fourteen limestones LL1, LL2a, LL2b, LL2c and LL3 to LL12 from several German quarries and different chemical-mineralogical compositions were used. It should be mentioned that limestones LL2a, LL2b and LL2c are from the same quarry (similar chemical-mineralogical properties) but have different Blaine fineness. Chemical and physical properties of the used CEM I and the limestones are presented in Table 1.

2.2. Sample preparation

Cement pastes and concretes (with designation indices P and C, respectively) were produced by mixing cement (CEM I + limestone) and water according to DIN EN 196-1. The ingredients were mixed with a combination of low and fast speeds for an overall duration of about 6 minutes to ensure a perfect mixture of cement with water, at low w/c-ratios. In order to prevent segregation of the cement paste mixtures with high w/c-ratios (0.70 and 0.60), the mixtures were rotated in polyethylene bottles for a maximum of 5 hours with a constant rotation rate (1 rpm).

2.3. Test methods

Compressive strength of the hardened cement paste (hcp) and concrete samples were measured at the age of 28 days according to DIN EN 196-1. Cement paste and concrete samples were stored in water for 27 and 6 days, respectively. Drying shrinkage was measured by means of an extensometer with an accuracy of 0.001 mm on 10×40×160 mm³ hcp and 40×40×160 mm³ concrete samples at T = 20 ± 1 °C and RH = 65 ± 3%. The specimens were demolded after one day and the measurement points were glued on two surfaces of each specimen just after demolding.

3. Test results and discussion
3.1. Compressive strength of hardened cement and concrete

The results of compressive strength of the investigated hcp and concrete samples are shown in Fig. 1. It is visible that compressive strength of both hcp and concrete samples made of CEM I reduces when w/c-ratio increases. At a constant w/c-ratio of 0.35, an increase in the limestone content led to a significant reduction of the compressive strength. Concretes made of cements with 30, 50 and 70 wt.-% limestone exhibited similar compressive strengths compared to reference specimens with CEM I and w/c-ratio of 0.50, 0.60 and 0.70, respectively. Comparison of the results for hcp samples with 50 wt.-% revealed that the influence of type of limestone on the compressive strength is not very remarkable. Sample made of limestone LL5 with a relatively low $CaCO_3$ content exhibited the lowest compressive strength.

Table 1: Chemical and physical properties of the used CEM I 52.5 R and limestones

Component	CEM I 52.5 R	LL1	LL2a	LL2b	LL2c	LL3	LL4	LL5	LL6	LL7	LL8	LL9	LL10	LL11	LL12
CO_2 [wt.-%]	N/A	43.7	32.6	32.0	32.9	31.5	31.0	30.6	34.4	43.2	42.4	40.1	35.1	42.4	37.1
SiO_2 [wt.-%]	21.5	0.4	18.3	17.9	17.8	7.6	21.8	19.5	16.5	0.3	1.4	3.7	14.6	1.9	10.1
Al_2O_3 [wt.-%]	4.13	0.18	2.89	2.81	2.80	2.15	3.09	5.17	2.62	0.13	0.35	0.98	2.37	0.40	3.62
TiO_2 [wt.-%]	0.23	0.01	0.15	0.15	0.15	N/A	0.18	0.23	0.13	0.01	0.01	0.04	0.12	0.02	0.14
P_2O_5 [wt.-%]	0.16	0.05	0.11	0.11	0.10	N/A	0.09	0.07	0.10	0.03	0.05	0.07	0.10	0.00	0.03
Fe_2O_3 [wt.-%]	2.80	0.12	1.13	1.10	1.11	1.13	1.03	1.97	0.98	0.11	0.14	0.50	0.82	0.30	1.32
Mn_2O_3 [wt.-%]	0.07	0.04	0.03	0.03	0.03	N/A	0.02	0.06	0.04	0.02	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02
MgO [wt.-%]	0.92	0.41	0.49	0.45	0.47	0.86	0.59	0.74	0.39	0.34	0.28	0.81	0.43	0.37	1.06
CaO [wt.-%]	65.1	54.1	42.2	42.2	41.7	48.6	40.4	37.5	43.3	55.0	54.1	51.2	44.8	54.1	45.1
SO_3 [wt.-%]	3.46	0.02	0.30	0.25	0.26	N/A	0.46	0.49	0.10	0.00	0.23	0.15	0.87	0.59	0.00
K_2O [wt.-%]	0.56	0.01	0.59	0.57	0.58	0.52	0.60	0.93	0.51	0.03	0.07	0.35	0.46	0.03	1.09
Na_2O [wt.-%]	0.20	0.00	0.12	0.08	0.12	0.06	0.21	0.12	0.08	0.00	0.00	0.03	0.04	0.00	0.08
$Na_2O_{eq.}$ [wt.-%]	0.57	0.01	0.51	0.46	0.50	0.40	0.60	0.73	0.42	0.02	0.04	0.26	0.34	0.02	0.80
TOC [wt.-%]	N/A	0.02	0.12	0.14	0.12	N/A	0.14	0.18	0.11	0.01	0.01	0.12	0.12	0.05	0.11
$CaCO_3$ [wt.-%]	N/A	97.8	74.8	74.7	74.5	86.7	72.2	66.9	77.2	98.2	96.5	91.3	79.9	96.5	80.4
MB-value [g/100g]	N/A	0.05	0.37	0.43	0.33	0.77	0.57	0.83	0.60	0.07	0.22	0.38	0.80	0.10	0.53
Blaine [cm²/g]	5310	4205	4600	10440	2700	5000	~4500	~4500	~4500	6145	6301	7041	7544	5281	5447
BET-SSA [m²/g]	N/A	0.84	6.38	6.21	6.14	9.50	6.49	11.95	16.2	1.14	2.20	5.00	7.15	2.33	6.18
d_{50} [µm]	8.00	13.8	13.9	5.3	24.3	8.8	N/A	N/A	N/A	9.2	6.9	10.1	7.3	12.8	9.7

Fig. 1: Compressive strength of the investigated hcp and concrete samples

3.2. Drying shrinkage
3.2.1. Generals

Because of an unproportioned difference between shrinkage of some samples during drying, application of the measured shrinkage values at an arbitrary age might not provide a reasonable judgement about ultimate shrinkage behaviour. In order to overcome this shortcoming, the extrapolated ultimate drying shrinkage $\varepsilon_{ds,\infty}$ was used for interpretation of the results under the assumption that the autogenous shrinkage in thin samples (10x40x160 mm³) will be almost negligible after 6 days of water storage. For this purpose, a classic hyperbolic function according to [21] (equation 1) was used to extrapolate the ultimate drying shrinkage of hardened cement paste $\varepsilon_{ds,hcp\infty}$ and concrete $\varepsilon_{ds,c\infty}$ from the measurements up to 112 and 224 days, respectively.

$$\varepsilon_{ds,\infty} = \lim_{t \to \infty} \frac{a \cdot (t - t_s)}{b + (t - t_s)} = a \qquad \text{with } b = t_{50\%} \tag{1}$$

In the above equations, t and ts stand for the age of the specimen and the age of drying start in days, respectively. Values a and b were approximated iteratively. The iterations were repeated to minimise the Residual Sum of Squares (RSS).

3.2.2. Drying shrinkage of hardened cement paste

The results of the drying shrinkage and the maximum mass change of hcp samples made of CEM I and cements with different contents of limestone are pictured in Fig. 2. It can be seen that the drying shrinkage and the mass loss of the cement pastes made of CEM I is strongly dependent on the w/c-ratio. The influence of fineness of limestone (Blaine value) on the drying shrinkage was observed to be insignificant (compare limestones LL2a, LL2b and LL2c). However, results revealed a notable influence of the content and the type of limestone on the drying shrinkage while the maximum mass loss was mainly controlled by the content of limestone (i.e. w/k-ratio, at constant w/c-ratio of 0.35) and was not affected by the chemical-mineralogical composition of limestone. For instance, an increase in the content of limestone LL1 resulted in a reduction of the drying shrinkage, whereas inverse results were obtained for hcp samples with limestone LL3.

The correlation between drying shrinkage and chemical-mineralogical properties of limestone are shown in Fig. 3. It can be seen in Fig. 3 (a) that drying shrinkage increases as the $CaCO_3$ content of limestone decreases. This suggests that present impurities of limestone lead to a higher drying shrinkage. Furthermore, an increasing contribution of the BET-specific surface area of limestone (SSA_{BET}) toward drying shrinkage is visible in Fig. 3 (b). Both higher SSA_{BET} and the MB-value of limestone can be attributed to the presence of clay minerals and therefore can be correlated together. A closer correlation was observed between MB-value and drying shrinkage ($R^2 = 0.82$) compared to SSA_{BET} ($R^2 = 0.58$). Since MB-value can represent the amount of clay minerals in limestone, the increase in drying shrinkage can be attributed to the amount of shrinking clay minerals. Furthermore, soluble alkalis contribute to the increase in the water demand and growing disjoining pressure [22]. Because the alkali oxides in limestone can be independent from the presence of clay minerals to some extent, it can be deduced that both shrinking clay minerals and alkali oxides affect the drying shrinkage of hcp independently. Nevertheless, understanding the exact interaction of these parameters requires additional investigations which are beyond the scope of this paper. Although no information about the solubility of alkalis of limestone was available, it is remarkable from Fig. 3 (d) that a higher $Na_2O_{eq.}$ content also yields a greater drying shrinkage.

Fig. 2: Ultimate drying shrinkage and maximum mass change of the investigated hcp samples

Fig. 3: Correlation between ultimate drying shrinkage and chemical-mineralogical properties of limestone

3.2.3. Drying shrinkage of concrete

The relation between compressive strength and drying shrinkage of concretes is shown in Fig. 4 (left). The drying shrinkage of concrete samples is significantly dependent on the properties of the limestone. For example, the drying shrinkage decreases as the compressive strength reduces for concretes made of limestone LL1, while an inverse behaviour was observed for concretes made of CEM I and limestone LL3. It is visible that concretes with limestone exhibit smaller or equal drying shrinkage compared to reference concrete made of CEM I with a comparable compressive strength. A variation of about 90% in the drying shrinkage (relative to the lowest value) exists at compressive strength of about 60 MPa for concretes made of cement with 50 wt.-% limestone. These findings are in contradiction with prediction models (e.g. DIN EN 1992-1-1) that predicts the same drying shrinkage at a same compressive strength and cement type. Therefore, the applicability of these models for concretes made of limestone-rich cements with different chemical-mineralogical characteristics is in question.

The drying shrinkage of concretes $\varepsilon_{ds,c\infty}$ with paste volume of 420 l/m³ is compared with the corresponding values obtained for hcp $\varepsilon_{ds,hcp\infty}$ in Fig. 4 (right). It can be seen that there is a proportional linear relation between the ultimate drying shrinkage of hcp and concrete. This correlation was not influenced significantly by the content and properties of cement limestone cement. However, slightly higher drying shrinkage was observed for concretes made of cements with 70 wt.-% limestone due to weak mechanical properties of interfacial transition zone (ITZ).

Fig. 4: Relation between 28-d compressive strength and ultimate drying shrinkage of concrete samples (left); correlation between ultimate drying shrinkage of hcp and concrete (right)

4. Prediction model and recommendation for adaption of DIN EN 1992-1-1

Based on the mechanics of porous materials and thermodynamic laws, a multi-scale analytical model was developed for drying shrinkage of concrete made of limestone-rich cements at a relative humidity between 40% and 93% [6]. In contrast to many of the available models in the literature, the proposed model considers the simultaneous action of disjoining and capillary pressures in narrow spaces between C-S-H and clay particles as the main mechanisms of shrinkage deformation. In addition to parameters regarding

the mix proportion and storage conditions of concrete, this model takes into account the content and the chemical-mineralogical properties of limestone.
In the further step, a recommendation for adaption of DIN EN 1992-1-1 regarding the drying shrinkage of concretes with high limestone contents is proposed as equation (2).

$$\varepsilon_{cd,0,mod} = \varepsilon_{cd,0} \cdot \beta_L \cdot \beta_{MB} \quad (2)$$

In this equation, $\varepsilon_{cd,0}$ is the basic drying shrinkage according to DIN EN 1992-1-1 when limestone is considered as the concrete addition and CEM I 52.5 R as a class R cement is used (with original α_{ds1} and α_{ds2}). The proposed modification factors β_L and β_{MB} consider the content and the chemical-mineralogical properties of limestone, respectively, and can be determined from Table 2. This approach reveals lower drying shrinkage of concrete containing limestone compared to reference concretes made with CEM I. For example according Table 2 a limestone content of 50 wt.-% and a typical MB-value of 0.3 g/100g ($CaCO_3$ ≈ 90 wt.-%) lead to a shrinkage reduction of about 30%. Further details about the developed analytical model as well as recommended adaption procedure can be found in [6].

Table 2: Modification factors regarding the content and the properties of limestone

Concrete made of …	Cement class	α_{ds1} [-]	α_{ds2} [-]	Factor β_L [-]	Factor β_{MB} [-]
100% CEM I 52.5 R	R	6	0.11	1.00	1.0
70% CEM I 52.5 R + 30% LL				0.70	β_{MB} = 0.93+0.67·MB
50% CEM I 52.5 R + 50% LL				0.55	β_{MB} = 0.83+1.41·MB
30% CEM I 52.5 R + 70% LL				0.35	β_{MB} = 0.68+2.38·MB

5. Conclusion and outlook

Based on the experimental findings, the following conclusions can be drawn:

1. Drying shrinkage was identified as the main shrinkage type for hardened cement paste and concrete made of limestone-rich cements. Whereas drying shrinkage of concrete with high limestone contents depends strongly on the chemical-mineralogical properties of limestone (especially at LL ≥ 50 wt.-%). Among them, MB-value and alkali oxide content of the limestone were the dominant parameters.
2. Concretes made of limestone-rich cement exhibit smaller or equal drying shrinkage deformation compared to the reference samples made of CEM I with a comparable compressive strength. This was more remarkable for samples made of limestones with high $CaCO_3$ contents of > 95 wt.-%.
3. A modification is proposed to adapt the shrinkage model of DIN EN 1992-1-1 for concretes with high limestone contents as a function of chemical-mineralogical properties of limestone.
4. Further investigations are running to understand the contribution of alkalis (from clinker and limestone) and ITZ on the shrinkage deformation (DFG PR 1545/3-1).

6. Acknowledgment

Authors appreciate the German Research Foundation (DFG) for its financial support.

References

[1] U. S. Geological Survey, Mineral commodity summaries (2013).
[2] ECOserve, Blended cements - The sustainable solution for the cement and concrete industry in Europe, Network Activities, EUROPEAN CONSTRUCTION IN SERVICE OF SOCIETY ECOserve NETWORK CLUSTER 2: Production and Application of Blended Cements (2005).
[3] S. Palm, T. Proske, M. Rezvani, S. Hainer, C. Müller, C.-A. Graubner, Cements with a high limestone content – Mechanical properties, durability and ecological characteristics of the concrete, Construction and Building Materials 119 (2016) 308–318.
[4] T. Proske, S. Hainer, M. Rezvani, C.-A. Graubner, Eco-friendly concretes with reduced water and cement contents — Mix design principles and laboratory tests, Cement and Concrete Research 51 (2013) 38–46.
[5] C. Müller, S. Palm, C.-A. Graubner, T. Proske, S. Hainer, M. Rezvani, W. Neufert, I. Reuken, Zemente mit hohen Kalksteingehalten – Dauerhaftigkeit und praktische Umsetzbarkeit, Beton 01/02 (2014) 43–50.
[6] M. Rezvani, Shrinkage model for concrete made of limestone-rich cements - An approach from cement paste to concrete, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2017).
[7] F.H. Wittmann, Creep and shrinkage Mechanisms, In: Creep and shrinkage in concrete structures, Bažant, Z. P; Wittmann, F. H., (1982) 129–161.
[8] H. Grube, Ursachen des Schwindens von Beton und Auswirkungen auf Betonbauteile (1991).
[9] T.C. Power, T.L. Brownyard, Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cemenet paste (nine parts), Journal of American Concrete Institute, Research laboratories of the Portland cement association, Bulletin 22 43 (1947).
[10] F.H. Wittmann, Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften des Betons. DAfStb., Heft 290, Berlin, 1977.
[11] Z.P. Bažant, Thermodynamics of hindered adsorption and its implications for hardened cement paste and concrete, Cement and Concrete Research 2 (1972) 1–16.
[12] B.V. Derjaguin, N.V. Churaev, V.M. Muller, J.A. Kitchener, Surface forces, 1987.
[13] Q. Wang, J. Yang, H. Chen, Long-term properties of concrete containing limestone powder, Materials and Structures 50 (2017) 703.
[14] J.K. Norvell, J.G. Stewart, M.C. Juenger, D.W. Fowler, Influence of Clays and Clay-Sized Particles on Concrete Performance, J. Mater. Civ. Eng. 19 (2007) 1053–1059.
[15] B.X. Li, J.L. Wang, M.K. Zhou, Ultra-High-Pumpability and High Performance Concrete Technology, Key Engineering Materials (2009) 204–211.
[16] X. Gao, S. Kawashima, X. Liu, S.P. Shah, Influence of clays on the shrinkage and cracking tendency of SCC, Cement and Concrete Composites 34 (2012) 478–485.
[17] F. Beltzung, F.H. Wittmann, Role of disjoining pressure in cement based materials, Cement and Concrete Research 35 (2005) 2364–2370.
[18] W. Fleischer, Einfluss des Zements auf Schwinden und Quellen von Beton, Dissertation, Technische Universität München (1992).
[19] F.H. Wittmann, Shrinkage and Creep of Concrete: Mechanisms as Described on Different Structural Levels, Conference on Systemization of Concrete Science and Technology through Multiscale Modelling (2015).
[20] G. Pickett, Effect of Gypsum Content and Other Factors on Shrinkage of Concrete Prisms, Journal of the American Concrete Institute (1947) 149–175.
[21] H.W. Reinhardt, M. Pat, F.H. Wittmann, Variability of creep and shrinkage of concrete, In: Fundamental Research on Creep and Shrinkage of Concrete (1982).
[22] J.K. Mitchell, K. Soga, Fundamentals of soil behavior, 3rd ed., John Wiley & Sons, Hoboken, N.J., 2005.

Corresponding author:

Dr.-Ing. Moien Rezvani rezvani@massivbau.tu-darmstadt.de
Institut für Massivbau – TU Darmstadt
Franziska-Braun-Straße 3, 64287 Darmstadt

Scheffler, B.; Middendorf, B.

Die Auswirkung der Sulfatträgerdosierung in Abhängigkeit der Feinheit der Hauptbestandteile von Mischzementen auf die Dauerhaftigkeit von Beton

1. Einleitung

Portlandzementklinker wird mit einem Sulfatträger vermahlen, welcher sich in Art und Zugabemenge nach der chemischen Zusammensetzung und der Feinheit des Klinkers richtet. Eine definierte Beeinflussung der Feinheit von Partikelgemischen kann z.B. durch die Verfahren Mahlung und Sichtung realisiert werden. Je nach verfahrenstechnischer Methode, wird das Material durch verschiedene, auf physikalischen Prinzipien beruhende Kräfte beeinflusst. Der Sulfatträger steuert maßgeblich das Erstarrungsverhalten des mit Wasser angemachten Zementes. Überdies beeinflusst der Sulfatgehalt (SO_3) den Wasserbedarf, das Ansteifen vor dem Erstarren sowie die Festigkeitsentwicklung. In Bezug darauf kann der optimale SO_3-Gehalt im Zement rechnerisch bestimmt werden, wobei der Sulfatträgeranteil meist auf Basis empirischer Festigkeitsuntersuchungen festgelegt wird. Dabei liegt das molare Verhältnis SO_3 / Al_2O_3 im Zement durchschnittlich bei maximal 0,65 um z.B. einer späten Ettringitbildung vorzubeugen [1]. Ein Optimum des Sulfatgehaltes muss zudem nicht zwingend für alle Eigenschaften gleichzeitig gelten und muss weiterhin nicht zwangsläufig skalenübergreifend, das heißt von der Zementpaste, über den Zementmörtel, bis hin zum Beton beste Ergebnisse liefern [2]. Generelle Aussagen zur Dauerhaftigkeit von Beton sind daher nur bedingt möglich. Ziel der Arbeiten war die Quantifizierung des Einflusses der Sulfatträgerdosierung auf einen Zement nach DIN EN 197-1, wenn dieser aus gezielt hergestellten, sich im Wesentlichen durch die Materialfeinheit unterscheidenden Bestandteilen zusammengesetzt wird. Im Rahmen der Untersuchungen wurden reiner Zementklinker sowie Hüttensandmehl ($d_{50} \approx 2 – 20$ µm) verwendet und der Sulfatträger in unterschiedlichen Mengen durch Mischen hinzugefügt. Die Erhärtungscharakteristik wurde nach DIN EN 196-3 und isothermer Wärmeflusskalorimetrie (DIN EN 196-11) bestimmt sowie die Verarbeitbarkeit und Druckfestigkeit geprüft.

2. Stand des Wissens

In der Literatur finden sich verschiedene Berechnungsverfahren zur Bestimmung des optimalen Sulfatgehaltes im Zement [3]. Dieser Sulfatgehalt dient dabei hauptsächlich der Optimierung des Erstarrungsverhaltens und der Druckfestigkeitsentwicklung des Zementes. Die normgerechten Zementeigenschaften hängen insbesondere von der Reaktionsfähigkeit und der Konzentration von C_3A und Sulfatträger ab. Die Reaktivität des Sulfatträgers wird durch seine Löslichkeit und seine Verteilung beeinflusst. Durch die Erhöhung der spezifischen Oberfläche des Klinkers (Erhöhung der Mahlfeinheit), erhöht sich die Reaktivität des C_3A - es werden verstärkt Alkalien eingebaut, welche die C_3A-Modifikation von der kubischen in die orthorhomische Form beeinflussen. Insbesondere K_2O-Gehalte > 0,9 M.-% verstärken dabei die Reaktionsfähigkeit des C_3A. Durch die Erhöhung des Sulfatisierungsgrades (SG) des Klinkers kann diese wiederum vermindert werden. Bis etwa 1,0 M.-% K_2O bleibt der Erstarrungsbeginn bei gleichbleibender

Art und Menge des Sulfatträgers und nahezu unabhängig vom Sulfatisierungsgrad konstant. Darüber hinaus verringert sich der Erstarrungsbeginn drastisch, insbesondere bei 50 % > SG > 80 %. Wird der Sulfatträger zugemischt, bleibt die Reaktionsfähigkeit des C_3A unverändert, die Effektivität des Sulfatträgers sinkt hingegen. Der Sulfatgehalt zur Steuerung der Erstarrung ist mindestens ca. 2 M.-%. Um zu verhindern, dass es zu einer negativen Auswirkung auf die Dauerhaftigkeit des Betons kommt, wird der Gehalt in den geltenden Regelwerken, je nach Zementtyp, auf maximal 4,0 M.-% beschränkt [1 bis 3].

3. Materialcharakterisierung

Die wichtigsten Einflussfaktoren seitens des Aufgabegutes sind die Partikelgröße sowie dessen Form, Dichte und die Wechselwirkung der Partikel untereinander. Bei der Mahlung in einer Kugelmühle wird das Aufgabegut – je nach Drehzahl – durch Schlagwirkung der rotierenden Mahlkörper (hohe Umdrehungszahl) oder durch Scherung und Reibung (geringe Umdrehungszahl) zerkleinert [4]. Bei diesem Verfahren werden jedoch weichere Phasen, welche leichter zu mahlen sind, feiner aufgemahlen als die härteren Phasen. Das Sichten beruht auf einer Luftströmung welche in Abhängigkeit der Partikelcharakteristik zu einer Klassierung, bzw. Sortierung des Aufgabegutes führt [5]. Dabei kann es zu einer Anreicherung weicherer Phasen mit kleinerer Korngröße kommen, bzw. zu Auswirkungen aufgrund von Dichteunterschieden innerhalb der Zementklinkerphasen zum Beispiel, siehe Tab.1. Aus den genannten Gründen wurde der reine Zementklinker, ohne Sulfatträger, zunächst grob gemahlen und anschließend auf Zielfeinheit gesichtet. Um die gemeinsame Vermahlung von Klinker und Sulfatträger zu simulieren, wurde dieser im Vorfeld für 24 h bei 125°C getrocknet. In Tab.2 ist die Feinheit der untersuchten Materialien zusammengefasst. Die Dichte wurde mittels Heliumpyknometrie ermittelt, die Bestimmung der Mahlfeinheit erfolgte gemäß DIN EN 196-6 (Verfahren nach Blaine).

Tab.1: Dichte der Zementausgangsstoffe [3]

Phase	Dichte in g/cm³
C_3S	3,13
C_2S	3,28
C_3A	3,04
C_4AF	3,76
$C\bar{S}H_2$	2,32
$C\bar{S}H_{0,5}$	2,76

Tab.2: Spezifische Oberfläche und Dichte

Name	Material	Zielfeinheit in cm²/g (Blaine)	Spez. Oberfläche in cm²/g (Blaine)	Dichte in g/cm³
K1	Klinkermehl	3.000	2.910	3,170
K2		5.000	4.745	3,167
K3		7.000	6.810	3,171
K4		9.000	8.900	3,155
K5		12.000	11.780	3,133
G1	Sulfatträger	7.500	7.450	2,844

Die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der Klinkermehle und des Sulfatträgers erfolgte mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Die Bestimmung der Klinkerphasenzusammensetzung erfolgte mittels Röntgenbeugungsanalyse (RBA, mit Rietveld-Verfeinerung). Aus der chemischen Zusammensetzung lassen sich die Kennwerte des Zementklinkers wie folgt bestimmen, siehe Tab.3.

Tab.3: Chemische Zusammensetzung, Phasenbestand und weitere Kennwerte Klinker

	Name	K1	K2	K3	K4	K5	G1
Oxide [M.-%] (RFA)	SiO_2	22,00	21,35	20,88	20,71	19,77	5,44
	Al_2O_3	5,90	5,71	5,59	5,89	5,73	1,70
	Fe_2O_3	2,14	2,15	2,13	2,29	2,37	0,08
	CaO	66,94	66,20	65,74	65,36	63,85	34,24
	MgO	0,97	0,94	0,92	0,95	0,97	0,78
	SO_3	0,82	0,80	0,80	1,18	1,43	57,62
	Na_2O	0,37	0,36	0,34	0,42	0,45	0,11
	K_2O	0,65	0,67	0,66	0,95	1,16	0,00
	Cl	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00
	P_2O_5	0,14	0,14	0,14	0,13	0,13	0,00
	Sulfid	0,09	0,11	0,10	0,07	0,14	0,00
	Analysensumme	100,03	98,44	97,31	97,96	96,02	99,97
Phasen [%] (RBA)	C_3S	64,0	63,7	63,8	62,4	61,4	Anhydrit (63) Halbhydrat (37)
	C_2S	16,4	16,4	16,6	16,4	16,3	
	C_3A	11,0	11,5	11,6	12,1	12,7	
	C_4AF	5,6	5,3	4,9	5,8	5,8	
	Andere	2,9	3,1	3,1	3,2	3,8	
Kennwerte [-]	KSt III	96,7	98,5	100,0	99,5	101,4	-
	$\overline{K}_s$	0,82	0,82	0,82	1,17	1,43	-
	$\overline{K}$	1,21	1,24	1,21	1,62	1,92	-
	$\overline{K}_s/\overline{K}$	0,67	0,66	0,68	0,72	0,74	-
	SG [%]	79,6	77,3	80,0	87,4	91,2	-

Die Partikelgrößenverteilung wurde mittels Laserdiffraktometrie (Gerät LS 230, Beckman Coulter) bestimmt. Die Stoffe wurden in Isopropanol gemessen, zuvor mittels Ultraschall dispergiert und nach dem Fraunhofer Modell ausgewertet. Die Verteilungen sowie charakteristische Partikelkenngrößen sind in Abb.1 dargestellt.

[µm]	K1	K2	K3	K4	K5
d_{10}:	1,0	0,7	0,5	0,4	0,3
d_{50}:	13,3	7,6	4,1	2,9	1,9
d_{90}:	33,7	19,3	11,8	9,0	5,9

Abb.1: Partikelgrößenverteilung

Der Hydratationsverlauf der Zementleime wurde mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie (DIN EN 196-11) an Kleinstproben bestimmt. Dafür wurden 10 g Klinkermehl ohne Sulfatträger, bedingt durch die stark variierende Feinheit, komponentenübergreifend mit einem w/z-Wert von 1,0 hergestellt. Die Stoffe wurden mit Hilfe eines Vibrationsmischers für 60 s gemischt, anschließend direkt in das Messgerät eingebaut und für eine Dauer von 4 d gemessen, siehe Abb.2.

Abb.2: Wärmefluss und Wärmemenge, Messdauer 4 d

4. Experimentelle Untersuchungen

Die Charakterisierung der verschiedenen Klinkermehle zeigt eine leichte Veränderung der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung der Komponenten. Mit steigender Feinheit (K1 → K5) verringert sich der Anteil an Tricalciumsilikat (C_3S) um ca. 10 %, der Anteil an Tricalciumaluminat (C_3A) erhöht sich um ca. 13 %. In etwa gleichem Maße steigt auch der Sulfatiserungsgrad (SG), wobei das Verhältnis zwischen sulfatgebundenen Alkalien ($\overline{K}_s$) und dem gesamten Alkaligehalt ($\overline{K}$) mit ca. 0,7 konstant ist, siehe Tab.3. Die spezifische Oberfläche wurde durch die Materialaufbereitung vervierfacht (K1 → K5). Die Korngrößenverteilung (KGV) kann häufig in guter Näherung durch die Rosin-Rammler-Sperling-Bennet-Funktion (RRSB) beschrieben werden [4].

Nach der Überführung der KGV in das sog. RRSB-Netz können die Verteilungen durch lediglich zwei Parameter beschrieben werden und somit Veränderungen verhältnismäßig einfach deutlich gemacht werden. Der Lageparameter (RRSB x‘) der untersuchten Materialien verringerte sich um ca. 82 % und die Steigung (RRSB n) erhöhte sich um ca. 20 %.
Die rechnerische Bestimmung des optimalen Sulfatgehaltes ($SO_{3,opt}$) erfolgte nach

Abb.3: RRSB-Kenngrößen der KGV

den in [3] veröffentlichten Zusammenhängen, siehe Abb.4 (links). Die Ansätze beziehen sich dabei auf verschiedene Weise im Wesentlichen auf den Anteil von Tricalciumaluminat (C_3A) und die Anteile der Alkalien (Na_2O, K_2O).

Abb.4: Optimaler Sulfatgehalt und Alkalienverteilung je Klinker (links); Molares Verhältnis SO_3/Al_2O_3 in Abhängigkeit von ΣSO_3 je Klinker (rechts)

Eine Berücksichtigung der Mahlfeinheit erfolgt lediglich im Ansatz von Ost und Lerch [3]. Hier variiert der optimale Sulfatgehalt, je nach Klinkerfeinheit, zwischen 1,7 und 18 %. Im Feinheitsbereich von 3.000 – 7.000 cm²/g (Blaine) ergeben sich nach Haskell, oder nach Jawed und Skalny Werte von 3,5 – 3,6 M.-% SO_3. Für die Klinker höherer Feinheit 9.000 – 12.000 cm²/g (Blaine) sollte ein SO_3-Gehalt von 3,9 – 4,3 M.-% eingestellt werden. Die Variation der Sulfatträgerzugabe auf das Verhältnis zwischen $SO_{3,gesamt}$ zu $Al_2O_{3,gesamt}$ ist in Abb.4 (rechts) dargestellt. Im Bereich des anhand der Berechnungen bestimmten optimalen SO_3-Gehaltes liegt das Verhältnis zwischen 0,75 – 1,0, vgl. [1]. Bei der Hydratation des C_3A mit den Sulfationen entsteht bei ausreichender Verfügbarkeit desselben Ettringit als stabiles Hydratationsprodukt. Infolge sinkender SO_4^{2-}-Ionenkonzentration wird Trisulfat instabil und wandelt sich in Monosulfat, was bei einem nachträglichen Sulfateintrag zum sog. Sulfattreiben führen kann. Welchen Einfluss die Veränderung der Reaktivität des C_3A infolge einer erheblichen Erhöhung der Feinheit auf die Sulfatträgerdosierung hat, wird untersucht.

Abb.5: Ausbreitmaß

Neben den oben genannten Parametern hat jedoch auch die Mahlfeinheit einen besonderen Einfluss auf die Verarbeitbarkeit des Zementes, bzw. eines Zementmörtels. Je nach spezifischer Oberfläche des Partikelgemischs ist eine bestimmte Menge Wasser erforderlich um zum einen den Zwickelbereich zwischen den Partikeln zu füllen und zum anderen eine gewisse Wasserfilmdicke um dieselben zu bilden, damit eine Verarbeitung möglich ist. Für die experimentellen Untersuchungen wurden die Klinkermehle mit dem Sulfatträger vermischt. Dies erfolgte mittels Handrührgerät für eine Dauer von 60 s. Anschließend wurde ein Zementmörtel nach DIN EN 196-1 hergestellt. Das Ausbreitmaß

wurde nach DIN EN 1015-3 bestimmt. In einer ersten Versuchsreihe erfolgt die Dosierung des Sulfatträgers unter Berücksichtigung der entsprechenden Sulfatgehalte jeder Klinkerkomponente auf ΣSO_3 = 3,4 M.-%. In Abb.5 sind die Ergebnisse vergleichend dargestellt. Eine steigende Feinheit der Einzelkomponenten bedingt einen höheren Wasseranspruch zum Erzielen einer verarbeitbaren Konsistenz. Klinkermehl K1 (3.000 cm²/g) kann mit einem w/z-Wert von 0,45 hergestellt werden, K4 (9.000 cm²/g) benötigt hingegen mindestens einen w/z-Wert von 0,65.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Fünf Klinkermehle und ein Sulfatträger wurden hinsichtlich ihrer maßgebenden Materialparameter charakterisiert. Die Veränderungen in den chemisch-mineralogischen und physikalischen Eigenschaften wurden quantifiziert. Hauptunterscheidungsmerkmal war die Materialfeinheit, bzw. die Partikelgrößenverteilung. Dies führte zu gravierenden Unterschieden in der Reaktionskinetik. In einem umfangreichen Versuchsprogramm werden die erzeugten Ausgangsstoffe hinsichtlich der Auswirkung einer variierenden Sulfatträgerdosierung untersucht. Die Zusammenhänge zwischen optimalen Zementeigenschaften im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit und Erhärtungscharakteristik und im Gegensatz dazu die Auswirkung auf die Dauerhaftigkeit der daraus hergestellten Betone in definierter Exposition, waren Gegenstand der Untersuchungen. Im Detail werden für die Bindemittel die Erstarrungszeiten (DIN EN 196-3), isotherme Wärmeflusskalorimetrie (DIN EN 196-11), die Verarbeitbarkeit (DIN EN 1015-3) und Druckfestigkeit (DIN EN 196-1) geprüft. Die Betone wurden ferner in Bezug auf die Verarbeitbarkeit (DIN EN 12350-5), Festigkeitsentwicklung (DIN EN 12390-3), Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand (DIN EN 12390-9), den Chlorideindringwiderstand (BAW-Merkblatt), sowie den Sulfatwiderstand (DIN 19573) geprüft. Zum Vergleich diente ein mit einem Standardzement hergestellter Referenzbeton. Die Ergebnisse lassen auf eine Verbesserung der Eigenschaften, insbesondere im Bereich der Druckfestigkeitsentwicklung und des Frost- und Frost-Tausalz-Widerstandes schließen. Bei der Prüfung des Chlorideindringwiderstandes und des Sulfatwiderstandes konnten vergleichbar gute Werte ermittelt werden.

Literatur

[1] Locher, F. W.: *Zement. Grundlagen der Herstellung und Verwendung.* Düsseldorf: Verl. Bau und Technik 2000

[2] Taylor, H. F. W.: *Cement chemistry.* London: Telford Publ 2003

[3] Stark, J. u. Wicht, B.: *Zement und Kalk. Der Baustoff als Werkstoff.* Weimar: Birkhäuser Verlag 2000

[4] Schwister, K. u. Leven, V. (Hrsg.): *Verfahrenstechnik für Ingenieure.* München: Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl. 2014

[5] Stieß, M.: *Mechanische Verfahrenstechnik-Partikeltechnologie.* Berlin, Heidelberg: Springer 2009

Ansprechpartner

Dipl.-Ing. Benjamin Scheffler
Universität Kassel
Mönchebergstraße 7

34125 Kassel

benjamin.scheffler@uni-kassel.de

Schmid, M., Kaden, R., Hust, P., Walenta, G.

A re-engineered Calcium Aluminate Cements for building chemistry products

1. Introduction

Calcium Aluminate Cement (CAC) is a key technology in building chemistry products and
Self-**L**eveling **C**ompounds (SLC) are technically the most demanding applications amongst them. The ternary binder system CAC-OPC-Sulfate is the essential part of a SLC, as it governs the Ettringite (C3A.3C$.32H2O) formation, especially in CAC-rich formulations were rapid strength development, drying and dimensional variation control is required. Beside organic and inorganic additives, the ratio and total amount of each of the constituents - CAC, OPC and sulfate - determine the overall performance of a SLC. A recent investigation [1] of mortar samples indicates favorable ratios for a SLC as well as less influencing parameters
Practically, formulators and applicators nowadays demand high performance and stable products by means of excellent workability and good mechanical properties. Even when proper ratios of the constituents of a self-leveling compound are known, the performance is still strongly depending on the raw material type and interaction potential. In this study, we focus on two key components of a self-leveling formulation: Calcium Aluminate Cement and α-hemihydrate. Two commercial available Calcium Aluminate Cements and two different sulfate types have been selected for investigating the properties of a CAC-rich SLC by a three-step approach:

1st Step: Basic properties of the two different CAC are tested in a EN mortar to detect the performance of the different Calcium Aluminate Cement types. One CAC type has a typical particle size distribution and fineness about 3.390 cm^2/g, whereas the other type is a commercial available new generation CAC with higher fineness of 4.010 cm^2/g and a narrow particle size distribution.

2nd Step: Test in a binary CAC +CH_{0.5}$ mortar. Each sulfate type is combined with two different CACs. Sulfate content in the binary mortar will be varied from 6% up to 12 wt.%. CAC performance in combination with different alpha-hemihydrates is determined by expansion measurement and compressive strength.

3rd Step: Application tests in a self-leveling compound. Self-leveling compounds are produced with the two CAC types and the two α-hemihydrates. SLC binder system contains 30 wt.% in total and has 20 wt.% CAC, 5 wt.% α-hemihydrate and 5 wt.% OPC. Performance is described by workability, setting, hardening and strength development.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Table 1 lists the mineralogy according Rietveld analysis [2](PANalytical HighScore 4.6) of the two chosen CACs. CAC I40 is a well-known product and already used in building chemistry and refractory industry products since decades. CAC LMSG is a commercial

available new generation CAC. Both Calcium Aluminate Cements have similar mineralogy, however different granulometry

Table 1: Quantitative phase composition of CAC I40 and LMSG

Sample name	*I40*	*LMSG*
CA	57,3	56,7
$C_{12}A_7$	2,6	2,7
C_4AF	15,0	15,8
C_2AS	7,1	6,1
C_2S	5,3	5,9
Pleochroite	4,9	4,8
CT	2,0	2,3
C_3fT	1,5	1,5
$MgAl_2O_4$	2,5	2,3
Fe_3O_4	1,8	1,8
Total	100,0	100,0

all data in wt.%

Chemical compositions and granulometry of the α-hemihydrates and CACs are summarized in table 2. Both Calcium Aluminate Cements have similar chemistry and similar phase composition. Particle size distribution was measured with Sympatec Helos and Rodos dry dispersion unit.

Table 2: Chemical compositions, granulometry of CAC and

Sample name	*α-hemihydrate 1*	*α-hemihydrate 2*	*I40*	*LMSG*
Chemistry				
Al_2O_3	0,4	0,2	40	39,7
CaO	38,5	39,1	37,1	37,6
SiO_2	0,6	0,3	4,5	4,4
Fe_2O_3 + FeO	0,2	0,1	15,8	15,7
TiO_2	0	0	2	2
MgO	0	0	0,4	0,5
MnO	0	0	0,1	0
K_2O	0,1	0	0,2	0,2
Na_2O	0	0	0,1	0,1
SO_3	54,2	55,1	0,1	0,1
LOI	6,5	6,1	0,1	0,1
Granulometry				
Blaine (cm^2/g)	2.210	3.549	3.390	4.010
d_{10} (μm)	4,9	2,0	1,9	1,8

d_{50} (µm)	22,6	17,2	16,2	12,2
d_{90} (µm)	59,6	40,5	75,6	41,9

chemistry in wt%

CAC I40 has a lower specific surface than LMSG, resulting in higher d_{10}, d_{50} and d_{90}-values. I40 d_{90}-value indicates the presence of more coarse particles than in LMSG. LMSG has a higher specific surface, lower d_{50}- and d_{90}-values but similar d_{10}-value and therefore a narrower particle size distribution than I40.

Both alpha-hemihydrates have similar chemical composition. Specific surface area (Blaine) of the calcium sulfates are 2.210 cm^2/g (sample 1) and 3.549 cm^2/g (sample 2). Higher fineness of sulfate 2 is also reflected in its particle size distribution. All measured d-values of sample 2 are lower than sample 1.

2.2. Experimental Process

Calcium Aluminate Cement I40 and LMSG were tested according EN 14647 for water demand, initial- and final set on paste and compressive strength after 6h and 24h. Initial set on an EN 14647 mortar was determined with a modified procedure according EN196-3.

Binary mortar CAC + α-hemihydrate (step 2) composition is displayed in table 3. Total amount of binder system was kept constant at 30 wt.%. Sulfate content of each individual series was increased from 6 to 12 wt.% whereas the CAC amount was decreased by the same amount. W/Binder was kept constant for all mixes.

Table 3: Binary mortar composition

Binary mortar CAC + $C\$H_{0.5}$			
CAC (Type: I40, LMSG)	24%	...	18%
$C\$H_{0,5}$ (Type: 1, 2)	6%	...	12%
Quartz sand 0,1-0,3 mm		70%	
W/Binder		0,56	

Each CAC was tested with both alpha-hemihydrates 1 and 2. Compressive strength was determined after 28d water storage. Expansion (%) was determined by measuring the length change of the 160 mm side of a prism before water storage and after 28d with a caliper.

Step 3 SLC test formulation is displayed in table 4. All admixtures have been kept constant for all experiments. All SLC formulations have been prepared in a mixer according EN 196-1 with 3 min. mixing time. Flow was determined with a 68 x 35 mm flow ring after 5, 15 and 30 min. Setting and hardening behavior within the first 24h after mixing was determined by ultrasonic measurement (ULTRATEST IP-8). Initial set was determined with tangent method. Hydration reaction was followed by exothermal temperature measurement of 500g mortar placed in a 150 x 150 x 150 mm polystyrene box. Setting and maximum hydration temperature was determined by tangent method of the intersection between base line and linear part of the temperature increase.

Compressive strength of all samples was tested on 40 x 40 x 160 mm prisms according EN 196-1 after 4h, 6h, 24h, 7d and 28d (storage conditions: 20 °C, 65% rh).

Table 4: Composition of the SLC with different CAC and α-hemihydrates

	Sample name	**I40-1**	**I40-2**	**LMSG-1**	**LMSG-2**
Binder	CAC-type: **I40**	20,0	20,0		
	CAC-type: **LMSG**			20,0	20,0
	α-Hemihydrate **1**	5,0		5,0	
	α-Hemihydrate **2**		5,0		5,0
	OPC CEM I 52.5 R	5,0	5,0	5,0	5,0
	Subtotal binder	30,0			
Aggregates	Limestone filler (40µm)	28,8			
	Quartz sand 0,1 - 0,35 mm	41,2			
	Subtotal aggregates	70,0			
Admixtures	Hydrated lime	1,10			
	Lithium carbonate	0,03			
	Tartaric acid	0,16			
	Sodium carbonate	0,20			
	PCE- type plasticizer	0,30			
	Stabilizer	0,07			
	Defoamer	0,14			
	Redispersible polymer powder	1,0			
	Subtotal Admixtures	3,0			
Total: Binder + Aggregates + Admixture		103,0			
Water added to total dry powder		21,0			

all data in wt.%

3. Results
3.1 CAC according EN 14647

Tests results of the CAC I40 and LMSG according EN 14637 are displayed in table 5.

Table 5: Test results CAC according EN 14647

	Paste			**EN 14647 mortar**			
CAC	**Water** (%)	**Initial set** (h:min)	**Final set** (h:min)	**Initial set** (h:min)	**Final set** (h:min)	**6h CS** (MPa)	**1d CS** (MPa)
I40	22,6	3:15	3:20	2:00	2:05	46,4	62,4
LMSG	25,7	3:05	3:15	2:20	2:25	60,1	77,8

LMSG shows a higher water demand because of more uniform particles than I40. Both samples have similar setting time in paste and have at least two hours open time on mortar before initial setting occurs. LMSG mortar has 20 min longer open time than I40 mortar, although it has a higher specific surface area. I40 reaches 46,4 MPa compressive strength after 6 hours and 62,4 MPa after 1d. LMSG exceeds the I40 strength development by 30% at 6h and 25% at 1d. LMSG Calcium Aluminate cement complies to EN 14647.

3.2 Step 2 Binary mortar

The tests in a binary mortar containing CAC and $C\$H_{0.5}$ are presented in the next section. Compressive strength results after 28d are displayed in figure 1.

28d Compressive strength - Binary mortar CAC + $C\$H_{0,5}$

	6,0%	7,0%	8,0%	8,5%	9,0%	9,5%	10,0%	11,0%	12,0%
I40 + 1	27,6	33,5	33,9	35,9	38,5	32,8	20,2	-	-
I40 + 2	31,8	38,7	42,1	39,0	42,9	51,1	33,1	-	-
LMSG + 1	28,6	34,4	40,3	42,5	45,6	40,9	44,7	23,7	9,6
LMSG + 2	30,3	38,1	41,6	43,2	46,5	44,8	53,1	33,2	20,8

Fig. 1 28d compressive strength of I40 and LMSG with α -hemihydrate 1 and 2

Compressive strength increases with increasing sulfate addition until a maximum in strength is reached, depending on sulfate type and CAC granulometry. Further sulfate addition leads to decrease of strength accompanied with expansion of the mortar prisms again. Compressive strength of I40+ 11% α -hemihydrate 1 and I40+ 12% α - hemihydrate 2 (figure 2) was therefore not measurable. I40 with sulfate type 1 has the lowest strength of all tested samples and reaches 38,5 MPa maximum strength at 9% α-hemihydrate 1 addition. I40 and sulfate-type 2 have a maximum of 42,1 MPa at 8% and a second maximum with 51,1 MPa at 9,5%. Sulfate type 2 with higher specific surface achieves a higher compressive strength at all dosages with I40 and LMSG than sulfate type 1.

LMSG with sulfate type 1 (coarse) reaches 45,6 MPa at 9,0% dosage and 44,7 MPa at 10,0% sulfate type 1 addition and exceed mortar strength of I40-1 mortars made with

same sulfate addition. LMSG with sulfate type 2 (fine) mortars reach 46,5 MPa at 9,0% and 53,1MPa at 10,0% addition generating higher strength at higher sulfate additions compared to I40 mortars.

Fig. 2 Mortar I40+1 with 12% alpha-hemihydrate Fig. 3 Length change after 28d water storage

Expansion behavior after 28d water storage completes the strength observation and is displayed in figure 3. All mortar series have similar expansion of about 0,1% after 28d between when 6 – 8 % sulfate is present in mortar, independent of sulfate type or CAC type. The determined value of 0,1% is the threshold level when CAC+CH_{0,5}$ mortars are none expansive.
I40 mortar series expansion starts at 8,5% addition of sulfate type 1 and 2. Sulfate type 1 shows higher expansion than sulfate type 2 at mortar dosages ≥ 9,5%. All mortars made with LMSG show expansion at higher sulfate dosages compared to mortars made with I40. LMSG mortar series expansion starts at 9,5% sulfate addition. The course of expansion with increasing sulfates content is similar for both sulfate types up to 11% dosage. Expansion differences of LMSG series at 12% sulfate dosage can be explained by bending of prisms, resulting in higher measurement uncertainty.

3.3 Step 3 SLC

Results of self-leveling compound tests are presented in the next section. Flow test results are displayed in figure 4. I40-1 and I40-2 have good 5 min and 15 min flow. End of workability is between 15 and 30 min. I40-2 flow decreases slightly after 15 min compared to the SLC I40-1.

Fig. 4: Flow values of the SLC with I40 and LMSG and both α-hemihydrates

Both SLC containing LMSG show good flow after 5, 15 and 30 min. LMSG-2 has slightly lower flow at 30 min compared to LMSG-1 but both self leveling compounds have 30 min flow, whilst I40 containing SLC have no flow at 30 min.

Heat evolution highlights the influence of the different CACs and α-hemihydrates on the hydration reaction of the SLC (figure 5). Initial set of I40-1 and I40-2 occurs at 17 and 18 min. Main temperature peak is reached after 147 min and 210 min respectively. Hydration reaction t_{max} is delayed by 63 min and T_{max} is decreases by 5 °C when α-hemihydrate 1 is exchanged by type 2, although both SLC have initial set.

	I40-1	I40-2	LMSG-1	LMSG-2
Int. set (min)	17	18	28	26
t_{max} (min)	*147*	*210*	*84*	*105*
T_{max} at t_{max} (°C)	*48*	*43*	*58*	*57*

Fig. 5: Heat evolution of the SLCs

LMSG series temperature evolution is qualitatively similar but with a more homogeneous and narrower temperature evolution than the I40 SLC series. LMSG-1 and LMSG-2 have 28 min and 26 min initial set respectively. Results are in good correlation with flow test results. Difference in t_{max} is 20 min between LMSG-1 and LMSG-2. T_{max} is reached earlier with coarser sulfate type 1 than with finer sulfate type 2. Temperature maximum of around 58 °C is similar for both samples and higher compared to the I40 series.

Hardening behavior is displayed in figure 6. Initial set, determined by the increase in ultrasonic velocity, is in good agreement with temperature measurement results. Hardening start is indicated by a steep increase in ultrasonic velocity. Velocity of all samples increases up to 45 min after mixing. Velocity for I40-1 and I40-2 then drops down but increases again with ongoing time. LMSG-1 and LMSG-2 reach always a higher velocity during 24h and show continuous increase in velocity compared to the I40 SLC series. LMSG series has a higher ultrasonic velocity at 24h, indicating a higher strength development than I40 SLC series.

USM - SLC with I40 & LMSG and α-Hemihydrate 1 & 2

	I40-1	I40-2	LMSG-1	LMSG-2
Intial set (min)	21	18	27	29
Final set (min)	*31*	*33*	*39*	*40*
Max velocity 24h (m/s)	*2005*	*1790*	*3162*	*3053*

Fig. 6: Hardening behavior of the SLC – ultrasonic measurement (USM)

Compressive strength results up to 28 days are presented in figure 6. All self-leveling compounds increase compressive strength from the first measurement at 4h up to 28 days.

Fig. 7: Compressive strength of the SLC

I40-2 has with 8,1 MPa the lowest strength after 4h of all SLC, followed by I40-1 with 10,9 MPa. Results are in very good agreement with the temperature measurement - SLC with the finer α-hemihydrate 2 delays the hydration reaction. I40-2 strength at 6h is slightly below I40-1. Both series with I40 show similar strength at 24h, 7d and 28d. LMSG-1 4h strength is with 14,8 MPa the second highest and followed by LMSG-2 with 17,0 MPa 4h. LMSG-2 with finer α-hemihydrate type 2 shows higher strength up to 1d compared to LMSG-1 with a coarser sulfate. LMSG-2 shows slightly higher strength than LMSG-1 between 7d and 28d. LMSG series shows twice as much compressive strength at 4h compared to I40 series and has at least 10% higher compressive strength after 28d with both sulfate types compared I40.

4. Conclusions

EN 14647 tests reveal that, despite a higher fineness, good workability and excellent strength can be achieved in an CAC mortar containing LMSG. This is a result of improved granulometry with a narrow particle size distribution and leads to improved Calcium Aluminate Cement properties compared to conventional I40 CAC.

Binary mortar tests, with simplified Ettringite - system, demonstrate that strength evolution depends on the sulfate granulometry. Coarser α-hemihydrate leads to lower strength at all dosages compared to mortars with finer alpha-hemihydrate, independent of CAC properties. CAC LMSG with a higher specific surface area and optimized granulometry – used in this investigation - shows improved compressive strength with both tested sulfate types. Furthermore, LMSG can bind a higher amount of sulfate until expansion occurs, giving more safety to product developers. When high strength and

good soundness is targeted in a CAC+$C\$H_{0,5}$ mortar, LMSG and alpha-hemihydrate type 2 are superior to I40 with sulfate type 2.

SLC tests demonstrate that LMSG with higher specific surface has an excellent workability and open time based on its improved granulometry with an adapted narrow particle size distribution. Using a finer α-hemihydrate (type 2), a slightly earlier setting can be achieved. LMSG has a more homogeneous reaction compared to the I40 SLC. Hydration reaction is not delayed by the sulfate types. Therefore, the fine α-hemihydrate (type 2) yields excellent high strength when used together with LMSG. Moreover, LMSG has excellent strength results even with both tested sulfate types. It allows formulators more flexibility in raw materials choice and increase 28d compressive strength up to 18% in the tested self-leveling compound. Compared to the standard product I40, re-engineered Calcium Aluminate Cement LMSG shows superior performance.

References

[1] Maier, S.: “Ternary system: Calcium alumina cement – Portland cement – gypsum”, in Fentiman, Mangabhai & Scrivener (Ed), Calcium Aluminate Cement, IHS & Brepress, Avignon, 511-531, 2008

[2] Rietveld H M, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, J. Appl. Cryst., 2 (1969), p. 65-71

Autor:

Dr. Markus Schmid, markus.schmid@calucem.com
Calucem GmbH
Besselstraße 8
68219 Mannheim
Germany

Scholten, T. [1]), Ben Haha, M. [2]), und Wolter, A. [3])

[1]) Zement- und Kalkwerke Otterbein, [2]) HeidelbergCement Technology Center, [3]) Technische Universität Clausthal

Kinetik der thermischen Zersetzung sulfatischer Phasen

1. Hintergrund

In einem gemeinsam mit dem HeidelbergCement Technology Center, HTC, durchgeführten Projekt wurde an der Technischen Universität Clausthal ein Promotionsvorhaben zur Reaktionskinetik von Klinkerphasen von CO_2-armen Zementen durchgeführt. Untersuchungsgegenstand war ein Bindemittelsystem basierend auf den Phasen Ye'elimit und Ternesit. Die nachstehend vorgestellten Methoden und Ergebnisse entstammen dem Projekt, siehe auch [1].

Im Vergleich zu Zementen auf Basis des Portlandzementklinkers versprechen Calciumsulfoaluminat-Zemente die Klinkerproduktion bei niedrigerer Temperatur, geringerem Energie- und höherem Sekundärstoffeinsatz. Bei der Produktion eines Klinkers im direktbeheizten Drehofen, welche dem Stand der Technik entspricht, treten in Flammennähe lokale Überhitzungen auf. Diese können potentiell in der Zersetzung sulfatischer Klinkerphasen resultieren.

Zur Aufklärung der Zusammenhänge in dem CO_2-armen Bindemittelsystem wurden zahlreiche thermogravimetrische Untersuchungen zum Zersetzungsverhalten der Phasen durchgeführt und mit Methoden der isoconversionalen Kinetik beschrieben. Die Ergebnisse werden zukünftig Einfluss in die Prozessmodellierung finden, welche das Verständnis aller einzelnen Teilreaktionen im Drehofensystem voraussetzt.

2. Methode und Materialien

Für die Untersuchungen wurde eine Apparatur der Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektroskopie von der Firma Netzsch (Typ TG/STA-QMS 403D Aëolos) genutzt. Durch Identifikation der gasförmigen Zersetzungsprodukte können diese den Masseveränderungen (Stufen) zugeordnet werden. Mit Kenntnis der eingesetzten Materialien können die einzelnen Mechanismen zuverlässig aufgeklärt werden.

Als Parameter für die Versuche wurden instationäre Messungen mit konstanter Heizrate unter Spülung diverser Stickstoff-Sauerstoff-Mischungen gewählt. Die Messungen wurden stets auftriebskorrigiert durchgeführt und wiederholt. Die Heizrate wurde in Serien ebenfalls variiert.

Ein Datensatz, welcher durch thermokinetische Messungen eines Materials bei verschiedenen Heizraten erzeugt wurde, stellt die Grundlage für die isoconversionale Kinetik dar [2]. In dieser stehen diverse Algorithmen zur Verfügung, durch welche die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (Arrhenius-Parameter) berechnet werden kann.

Im Rahmen des Vorhabens wurden möglichst reine Klinkerphasen für nachgelagerte Untersuchungen erzeugt, namentlich Ye'elimit ($C_4A_3\$$), eisenhaltige Ye'elimite ($C_4A_{3-x}F_x\$$, Ternesit ($C_5S_2\$$) sowie Anhydrit (C$). Durch mehrfache Brennzyklen wurde jeweils eine hohe Phasenreinheit erzielt. Die Zielphase war stets die einzige sulfatische Phase in der Probe.

Gesonderte Erwähnung findet die Erstellung und Charakterisierung der eisenhaltigen Ye'elimite unterschiedlicher Substitutionsgrade. In rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden zunächst die Eisengehalte in der Ye'elimit-Struktur ermittelt und die Proben daran klassifiziert. Die Ergebnisse fanden Bestätigung, indem die Hauptreflex-Position des Ye'elimit betrachtet wurde. Bei zunehmendem Eisen-Einbau ist eine Verschiebung des Reflexes zu geringeren Winkeln festzustellen. Der Substitutionsgrad von Aluminium durch Eisen hängt von den Brennbedingungen ab, wobei hohe Substitutionsraten bei kurzer Sinterung zwischen 1250 und 1300 °C erzielt werden konnten.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Einfluss des Sauerstoffgehalts

Es wurden Stickstoff-Sauerstoff-Mischungen mit Sauerstoffgehalten zwischen 0 und 7 Volumen-% als Spülgas der Thermogravimetrie eingestellt. Die Gasspülung stellt sicher, dass mögliche Zersetzungsprodukte stets unverzüglich abgeführt und in der

Massenspektroskopie analysiert werden, sowie oberhalb der Materialoberfläche die stets gleichen Partialdrücke herrschen.

Abbildung 1: Zersetzung von Ternesit bei unterschiedlichen Gasmischungen (O_2-Gehalte = 0,02; 0,70; 1,43; 6,69 Vol.-%)

In Abbildung 1 sind stellvertretend für die sulfatischen Klinkerphasen thermogravimetrische Messungen des Ternesits aufgeführt. Verlässlich ist eine Verschiebung der Zersetzungsreaktion in Abhängigkeit der Gasmischung zu erkennen. Messungen unter Stickstoff als Spülgas zeigen beim Aufheizen die niedrigsten Zersetzungstemperaturen. Im betrachteten Prüffeld konnte durch Sauerstoffbeimischung in das Spülgas bewirkt werden, dass die Zersetzungsreaktion um >100 °C zu höheren Temperaturen verschoben wurde. Die Ursache liegt im Massenwirkungsgesetz begründet, da bei der Zersetzung von calcium(alumo/siliko)sulfatischen Phasen als Zersetzungsprodukt unter anderem Sauerstoff auftritt. Selbst geringe Sauerstoffgehalte bewirken daher eine Stabilisierung der Klinkerphase und damit eine Verschiebung zu höheren Temperaturen.

3.2. Einfluss des Eisengehalts im Ye'elimit

Es wurden mehrere eisenhaltige Ye'elimit-Mischkristalle in der Thermogravimetrie untersucht. Eine Probe ohne Eisen dient in den Betrachtungen als Bezugsgröße.

Abbildung 2: Zersetzungsverhalten verschiedener Ye'elimit-Proben

($C_4A_{3-x}F_x\$$ mit x=0; 0,05; 0,13 und 0,20)

In Abbildung 2 sind die Zersetzungsgrade der einzelnen Ye'elimit-Proben dargestellt. Ein Zersetzungsgrad von 100% beschreibt hierbei die vollständige Phasenzersetzung und den Abschluss der Reaktion. Die eisenreichste Probe weist die früheste Zersetzung auf. Die Destabilisierung der Ye'elimit-Struktur ist auf den Einbau von Eisen zurückzuführen. Eisen besitzt einen größeren Ionenradius als Aluminium und bewirkt somit eine Verformung des Gitters. Darüber hinaus besitzt Eisen zwei Oxidationsstufen, welche durch den Übergang Fe^{III} => Fe^{II} die Stabilität beeinträchtigen und die Zersetzung bei geringeren Temperaturen ermöglichen können.

3.3. Einflüsse auf die Zersetzungskinetik

Die vorstehend beschriebenen Experimente wurden mit den Algorithmen der isoconversionalen Kinetik ausgewertet, für Hintergründe siehe auch [2]. Es wurde herausgearbeitet, dass die für die Zersetzung notwendige Aktivierungsenergie mit steigendem Sauerstoffgehalt drastisch ansteigt. Bereits rund 7 Volumen-% Sauerstoff in der Gasatmosphäre oberhalb des Materials bewirken eine Verdopplung der Aktivierungsenergie im Vergleich zu Messungen unter Stickstoff. In Abbildung 3 ist exemplarisch für Ternesit die Abhängigkeit der berechneten Aktivierungsenergie vom Sauerstoffgehalt aufgetragen.

Abbildung 3: Aktivierungsenergie der Ternesitzersetzung

Die dargelegte exponentielle Abhängigkeit wurde auch analog in den Datensätzen zur Ye'elimit- und Anhydrit-Zersetzung gefunden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die durchgeführten Untersuchungen haben das thermische Zersetzungsverhalten der sulfatischen Klinkerphasen Ye'elimit, Ternesit und Anhydrit thematisiert. In dedizierten thermogravimetrischen Messungen wurden die einzelnen Zersetzungsreaktionen studiert. Hierbei wiesen die sulfatischen Klinkerphasen Ye'elimit und Ternesit, sowie Anhydrit unterschiedliche obere Stabilitätstemperaturen in der Reihung Ternesit<Anhydrit<Ye‘elimit auf.

Besondere Beachtung fanden die Größen *Sauerstoffgehalt in der Ofenatmosphäre* sowie *Fe-Ye'elimit-Mischkristallbildung*. Die hier dargelegte Auswertung stützte sich vor allem auf Methoden der isoconversionalen Kinetik.

Sauerstoff in der Ofenatmosphäre erhöht bei allen drei Phasen den Widerstand gegen thermische Zersetzung. In der technischen Produktion ist daher verstärkt darauf zu achten, den sauerstoffarmen Klinkerbrand oder gar reduzierende Brennbedingungen zu vermeiden.

Eisenhaltige Ye'elimit-Mischkristalle weisen gegenüber eisenfreiem Ye'elmit eine verfrühte Zersetzung auf. Die Zersetzungstemperatur der eisenreichsten Ye'elimite lag leicht oberhalb derer von Ternesit, womit letztere sich daher limitierend auf die Brennbedingungen auswirkt, sofern Mischungen von beiden Phasen vorliegen.

Die herausgearbeiteten Zusammenhänge sind Bausteine mit dem fernen Ziel einer vollständigen Modellierung des dynamischen Klinkerbrandes im Drehofensystem. Die Kenntnis der Einflussgrößen auf die Bildungs- wie auch Zersetzungsreaktionen ist hierbei elementar wichtig.

5. Quellen

[1] Scholten, T.: Reaktionskinetik von sulfatischen Klinkerphasen in Zementen mit verminderter CO_2-Last, Dissertation an der Technischen Universität Clausthal, 2017.

[2] Vyazovkin, S., Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes, Springer International Publishing, 2015, Seiten 27-32

Ansprechpartner / Autors

Dr.-Ing. Tilman Scholten tilman.scholten@zkw-otterbein.de

Zement- und Kalkwerke Otterbein
Georg-Otterbein-Straße 123
36137 Großenlüder

Schulte Holthausen, Robert ; Raupach, Michael

Determination of porosity and pore size distribution in concrete by single-sided ^{1}H NMR – From white cement pastes to grey cement mortars

1 Introduction

The properties of concrete structures are closely linked to their porosity and pore structure. Mercury intrusion porosimety (MIP) is one of the most employed techniques for estimating such information. Single-sided ^{1}H nuclear magnetic resonance (NMR) [1, 2] is a comparatively new technique for determining porosity non-destructively. While in the past, research on the porosity of cementitious materials by ^{1}H NMR mostly incorporated closed scanner setups and white cement pastes [3-6], a systematic approach is currently performed at the Institute of Building Materials Research (ibac) of RWTH Aachen University to transfer the existing knowledge to single-sided NMR applied on grey cement bound mortar and concrete. For this, mixing proportion parameters of cementitious materials are varied and the resulting NMR signals are analysed and quantitatively compared. The aim is to establish a new porosity measurement technique that is able to gain quantified information on porosity and pore sizes. Furthermore, it is fully non-destructive, highly depth resolving, while making specimen preparation such as cutting and drying obsolete.

With NMR, a high frequency electromagnetic pulse is used to excite hydrogen nuclei, which subsequently causes a measurable relaxing signal. The frequency of the excitation pulse needs to be matched with the inherent nuclei spin-frequency, which depends on the strength of the surrounding magnetic field. Heterogeneities in the magnetic field cause changes in spin-frequency and thereby a dephasing of the spins, leading to faster relaxation. Dephasing, caused by a constant heterogeneity, can be countered by certain pulse sequences, such as the well-known Carr-Purcell Meiboom-Gill (CPMG) sequence [2], generating a series of rephasing echoes. The echo response is usually described by an exponential function with an amplitude at time zero and a relaxation time, describing the exponential decay over time. The amplitude can be linearly correlated with the gravimetric water content [3, 7]. Systematic and extensive research on fully and partly saturated cement stone only recently enabled the attribution of relaxation times to certain pore water species [3, 4, 6]. Working with a NMR frequency of about 20 MHz in an enclosed magnet setup on white cement paste samples, five essential pore species were found. They were assigned to (i) water in solid crystals such as portlandite and ettringite[1], (ii) to water inside the lamellar C-S-H structure, (iii) to water inside C-S-H gel pores, (iv) to smaller interhydrate pores and (v) larger capillary pores being a remnant of hydration. The corresponding relaxation times are ~0.01 ms, ~0.1 ms, ~0.4 ms, ~1 ms, and ~10 ms respectively. Such relaxation times change predominantly with the pore surface to volume ratio and with it pore size [8]. Furthermore, influences of the frequency of the spectrometer used [9], the amount of paramagnetic impurities such as Fe_2O_3 in the material [10], as well as with the saturation degree of the pores [3] have been shown. With the fast exchange model [8], a direct conversion from relaxation times to spherical pore radius has been proposed, based on the surface to volume ratio times the surface relaxivity λ

---

[1] presumably only visible by NMR through a so-called solid echo sequence

of 3.73 nm/ms [11]. Lately comparable results to other porosity measurement techniques such as mercury intrusion porosimetry were found [12].

2 Materials and Methods

2.1 Materials

In the experiments an ordinary Portland cement (OPC) as well as a white OPC (WPC) according to DIN EN 197-1:2014 were used. As will be discussed below, the amount of paramagnetic impurities (predominantly Fe_2O_3) are of importance. The amounts were measured by XRF on the remnants after ignition to 1.30 and 0.17 wt-% respectively. For hardened cement-stone incorporating aggregates, CEN standard sand according to DIN EN 196-1:2016 was used.

Hardened cement stone was made by thoroughly mixing all constituents and filling the fresh paste into a polyethylene screw-cap bottle with 100 ml size. The filled bottle was vibrated to remove trapped air and was sealed using a rubber plug while preventing any air being trapped inside the bottle. Several bottles prepared this way were put inside a rotisserie and constantly rotated for 24 hours to prevent segregation [13]. After 24 hours, the rubber plug was removed, the remaining space on top was filled with saturated $Ca(OH)_2$-solution, and bottles were closed with a screw-cap. Hardened cement stone was stored inside the bottle at laboratory climate for at least 28 days for curing. Specimens were cut to appropriate sizes and saturated in tap water or saturated $Ca(OH)_2$-solution. After a first NMR measurement, samples were dried at 40 °C in a ventilated oven till reaching a constant mass ($\Delta m \leq \sim 0.01$ wt-%/d) and again, measured by NMR.

2.2 NMR Experiments

NMR measurements were conducted with a NMR MOUSE PM5 set to a maximum measurement depths of 2 mm [1, 2], run by a MQ20 minispec spectrometer (Bruker). A CPMG pulse sequence is performed to record the spin-spin or T_2-relaxation of samples. For the experiments, samples are dabbed dry, weighed before any measurement, wrapped in a thin polyethylene foil to prevent evaporation of moisture and placed on the NMR device. In the digital version of this article, further information is given on the cement compositions, the materials properties as well as detailed information on the NMR pulse sequence applied.

Raw data from NMR measurements underlie several systematic deviations that need correction before further evaluation. As with all NMR measurements, care must be taken, that signal acquired on a sample is indeed related to the latter and not to artefacts caused by the measurement device itself.

For the correction of sample unrelated signal, a blank measurement without a sample is made and its signal is subtracted from all further measurements. Due to the coherent pathways of spin excitation in single-sided experiments, deviations in the first echo amplitudes are inevitable [2]. This so-called transient effect is mostly causing deviations for the first echo, decreasing its amplitude considerably, but can be also seen for the following echoes, alternatingly increasing and decreasing the signal amplitude. To correct the

exponential decay, the first echo is divided by 0.84 and the second by 1.01 as suggested by the mono-exponential decay of pure water. Another cause of alternating deviations in CPMG measurements are imperfections in the pulse sequence [5]. To correct for this alternating behaviour, an empirical correction function is employed:

$$A_c\,(i) = A(i) * (1 - (-1)^i * A_z * e^{-\frac{t}{T_z}}) \qquad \text{(2-1)}$$

Where $A_c\,(i)$ is the corrected amplitude of echo *i*, $A(i)$ is the amplitude as measured, i is the number of the echo, A_z is the correction amplitude, and T_z is the correction time constant. The signal amplitudes in nuclear magnetic resonance measurements are mostly given in arbitrary units (a. u.), meaning that they are given in relative value to each other, limiting its interpretation and transferability between different studies, NMR devices, and measurement settings. For gaining absolute values of porosity a normalization of all values by water with a sufficiently long waiting time of 20 s is applied [7]. All signal amplitudes are subsequently normalized by the amplitude of water A_W and given in percent. The resulting parameter is called NMR-Porosity Φ_{NMR}.

$$\frac{A_c}{A_W} = \Phi_{NMR} \qquad \text{(2-2)}$$

A number of different ways for NMR relaxometry data processing exist including multi-exponential fitting and the more complex inverse Laplace transformation (ILT). In this study the latter is used, based on an algorithm and the corresponding matlab script developed at the university of Wellington, New Zealand [14]. ILT aims to calculate the amplitudes for a fixed number of relaxation times, best describing the relaxation data. Due to the ill-posed nature of inverse calculation, a smoothing of results by the regularization parameter α must be employed, which hugely influences the appearance of results as discussed below.

3 Results

3.1 Data pre-processing, evaluation, and calibration – gaining absolute porosities

Fig 1 shows the signal for white cement paste, (w/c-ratio 0.5, age >28 days) before and after correction. It can be seen that the first echoes smoothly follow the expected multi-exponential decay. The data prepared this way have been evaluated by ILT, as shown in ***Fig 2*** with different values for the regularization parameter α. In the results here, a total number of 5 separate peaks at ~0.1, 0.4, 1, 4, and 25 ms are visible. Signals of solid contents with relaxation times of 0.01 ms do not appear, as reported in the literature. As indicated in the figure, the corresponding relaxation times are to short to be detected. Assuming the conversion factor between relaxation time and pore size as given above holds, this would correspond with pore sizes of 0.4 nm (interlayer), 1.5 nm (gel), 4 nm (interhydrate), 15 nm (small capillary pore) and 75 nm (large capillary pore), which does not blend in seamlessly with the relaxation components, found in the literature [3-5]. It appears that, especially for slower relaxing components, indicating larger capillary pores, the pore species proposed do not necessarily apply. From the different curves in the graph it becomes clear, that a decrease of α leads to a merger of otherwise separated and discernible peaks. At the same time, a low α supresses false signal peaks and peek shifts, created by noise in the data. To be better able to compare the following results, we chose a stronger smoothing (smaller α) in the ILT evaluation. Furthermore, the results are depicted as cumulative curves, as shown in

Fig 2 (right). The overall signal intensity does not vary significantly with α and thus gives a steady information on the total signal intensity.

Fig 1: relaxation raw data in arbitrary units (left) and normalized and corrected spin-spin relaxation (right) of a white cement paste sample (w/c-ratio 0.5, age > 28 d)

Fig 2: ILT evaluation of the sample of white cement stone shown in Fig 1 with different values for the regularization parameter α, shown as differential (left) and cumulative (right) curve

In ***Fig 3***, two types of calibration of the NMR signal Φ_{NMR} are presented. First, the change in Φ_{NMR} are compared to the change in weight due to drying at 40 °C of white cement samples with different w/c-ratios of between 0.3 and 0.8. On drying, only capillary and gel pores are emptied, both of which can be fully registered by single sided NMR. Thus, all data points lie on the diagonal with only minor deviations. In ***Fig 3*** (right), Φ_{NMR} is compared to the amount of water, added as mixing water. In the hydration process about 20 % of water is bound in solids, such as ettringite and calciumhydroxide. In the past [3, 4], NMR was reported to be only capable of detecting liquid water in CPMG experiments. To detect solids, a different pulse sequence was employed, which is not suitable for single-sided NMR. However here, single-sided NMR registers up to 95 % of all water in the sample, indicating, that also such solid contents are registered as well, though only partially. A clarification, what solid contents are visible to what extent is part of the on-going investigations.

Fig 3: Two types of calibration of Φ_{NMR}: (left) change in Φ_{NMR} compared to change of water content due to drying at 40 °C and (right) Φ_{NMR} compared to theoretical water content, as used in the mixing, both for white cement samples of w/c-ratios of between 0.3 and 0.8

3.2 Influence of paramagnetic impurities – from white to grey cement

In Fig 4 (left), pastes made from mixtures of white and ordinary Portland cements with a w/c-ratio of 0.5 are shown. By mixing the two otherwise similar cements, a gradually change in Fe_2O_3-density is produced, to show the influence of such paramagnetic impurities. A gradual decrease in relaxation times is seen with increasing paramagnetic impurity content. Since the two cements used are otherwise well comparable, such shift is most likely, though perhaps not entirely, caused by the Fe_2O_3-content. It is noteworthy though, that the shift of relaxation times does not apply for the shortest relaxation times at ~0.1 ms. Based on the literature [9, 10], an inverse relation between surface relaxivity and Fe_2O_3-content is expected, and indeed seen here. To evaluate this, the relaxation times at a Φ_{NMR} of 20 % were taken and plotted against the Fe_2O_3 content, as shown in Fig 4 (middle). An almost perfect linear fit is received and based on the values reported in the literature, the following empirical function for the surface relaxivity can be derived with λ as the surface relaxivity (in nm/ms) and c as the Fe_2O_3-content (in wt-%).

$$\lambda(Fe_2O_3) = 1.91 \text{ nm/ms} + 5.22 * c(Fe_2O_3) \text{ nm/ms/wt-\%} \text{ [in nm/ms]}$$

In Fig 4 (right), the curves from Fig 4 (left) are shown, converted to pore sizes with this function. The curves now show a well comparable behaviour for larger pores but due to the linear conversion, the shortest relaxation components now drift apart. Furthermore, at higher contents of Fe_2O_3, this correlation as well does not give satisfying results (not shown). The results indicate, that a purely Fe_2O_3 dependent surface relaxivity, as reported in the literature [3, 4], does not entirely explain the relaxation behaviour of cement pastes. None the less, for cement pastes with a Fe_2O_3-content of up to 1.3 wt-%, at a measurement frequency around 18 MHz this conversion can be used when looking at gel and capillary porosity (T_2 > 0.5 ms).

Fig 4: *Mixtures of white and ordinary portland cement paste samples (left), relaxation rates (1/relaxation time) in dependence of Fe_2O_3-content (middle) and curves converted to pore diameters (right)*

3.3 **Influence of aggregates and the ITZ – from cement stone to mortar**

Fig 5 shows results of samples of a white cement paste with a w/c ratio of 0.5 at an age > 28 days with increasing amounts of aggregates incorporated. 0 % and 66 % aggregate content correspond with a pure cement paste and a standard mortar according to DIN EN 196-1:2014, respectively. The cumulative curves (left) show a self similar behaviour, though a change of overall signal intensity is observed. Conversely to the overall trend of decreasing signal with increasing aggregate content, the results show a slight trend of increasing coarser pores at around 250 nm. Since this trend can not be observed in the total cumulative curves (***Fig 5***, left), the amplitudes at Øpore = 250 nm are shown in ***Fig 5*** (right). Even in this magnification, the resulting increase of coarse porosity is very small and shows strong deviations. The incorporation of (comparatively) coarse aggregates is said to have a major influence on the overall porosity structure of cementitious materials. Around aggregates, a highly porous surface layer, the so-called interfacial transition zone (ITZ), forms [15, 16]. It has been reported, that around a volume filling between 45 and 50 %, such ITZs begin to touch and thus, start to form a percolated network in mercury intrusion porosimetry studies [16]. Relevant pore throat radii in this study were reported between 50 and 5000 nm, ITZ-pore volumes were ~5 vol-%. In our results, a constant increase in coarse porosity at around 250 nm, is seen, though with up to 1 vol-% not at all as prominent. Based on our NMR measurements, the severe porosity increase of the ITZ can not be seen. A first and simple explanation would be, that single-sided NMR is not capable of detecting such coarse pores. We dismiss this, based on the experience, that changes in comparable coarse porosity due to deteriorating effects such as acid attack or leaching have been well resolved in the past. Another explanation would be, that the characteristics of the ITZ is strongly influenced by the samples moisture content. For mercury intrusion porosimetry studies, samples are dried to empty the pore network. In recent years, drying was found to severely alter the pore structure of cementitious samples [17-19]. Such changes might not only alter the cement stone porosity and pore sizes, but might further influence the ITZ and overall pore connectedness.

Fig 5: Results of white cement paste with increasing amounts of aggregates (left) and signal intensity at Øpore 250 nm) (right)

4 Conclusions

[1]H NMR is a comparatively new tool for the quantitative characterisation of porosity of cementitious materials. With single-sided [1]H NMR, some of the disadvantages of the traditional mercury intrusion porosimetry (MIP) as sample size and specimen preparation are overcome. Based on the results shown in this article, we conclude the following:

- Based on the described pre-processing and data evaluation, quantitative information on the water content of cementitious samples can be gathered. Assuming complete pore filling, such information apply as well to the porosity. Deviations of roughly 1 % for water content values of cement stone are well inside the acceptable limits for any measurement technique. Contrary to previous studies, it appears that even most of the solid bound water (ettringite and calcium hydroxide) are detected.
- Relaxation times are mostly dependent on pore size and amount of paramagnetic impurities. For longer relaxation times and larger pores, a direct conversion in dependence of Fe_2O_3-content appears well applicable. For this, an empirical function is presented. The shortest relaxation components around 0.1 ms do not scale linearly with changes in paramagnetic impurity content. This indicates that, for a complete conversion, a fuller understanding and most likely a more complex conversion of relaxation times to pore sizes is needed.
- The obvious diluting influence of aggregates on the overall porosity is clearly seen. Though the introduction of the coarser ITZ is indicated, NMR shows only 1/5 of the porosity compared to MIP in past studies. The influence of drying on cementitious sample might play a crucial role in this.

5 Outlook

A further evaluation of the capabilities to register solids in single-sided NMR experiments as well as the interaction of relaxation time, pore size and paramagnetic impurities is currently deployed at the ibac. Single-sided NMR is already used to monitor time and depth dependent changes in concrete porosity due to deteriorating effects such as leaching and corrosive attacks. ^{1}H NMR, and more precisely single-sided ^{1}H NMR, allows comprehensive and important insights into the pore structure and changes to pore structure, as is of upper most importance to the durability of concrete structures and its concrete cover porosity. All information shown in this article is as well accessible fully non-destructively with a high depth resolution of 0.1 mm, bearing future on-site applications in mind.

6 Acknowledgements

The authors would like to thank the German Technical and Scientific Association for Gas and Water (DVGW) for the funding as well as Prof. Petrik Galvosas and his working group at the university of Wellington, New Zealand, for providing the ILT-algorithm.

7 References

[1] B. Blumich, J. Perlo, F. Casanova, Mobile single-sided NMR, Prog Nucl Mag Res Sp, 52 (2008) 197-269.
[2] F. Casanova, J. Perlo, B. Blümich, Single-Sided NMR, Springer2011.
[3] A. Gajewicz, Characterisation of cement microstructure and pore – water interaction by 1H Nuclear Magnetic Resonance Relaxometry, Department of Physics, University of Surrey, 2014.
[4] A. Muller, Characaterization of porosity & C-S-H in cement pastes by H-NMR, Eidgenössische Technische Hochschule Lausanne, Lausanne, 2014.
[5] P. McDonald, A. Gajewicz, R. Morrell, National Physical Laboratory Good Practice Guide No. 144 - The Characterisation of Cement Based Materials Using T2 1H Nuclear Magnetic Resonance Relaxation Analysis, NPL Management Limited, United Kingdom, 2016.
[6] P.J. McDonald, V. Rodin, A. Valori, Characterisation of intra- and inter-C-S-H gel pore water in white cement based on an analysis of NMR signal amplitudes as a function of water content, Cement Concrete Res, 40 (2010) 1656-1663.
[7] B. Blumich, S. Anferova, R. Pechnig, H. Pape, J. Arnold, C. Clauser, Mobile NMR for porosity analysis of drill core sections, Journal of Geophysics and Engineering, 1 (2004) 177-180.
[8] K.R. Brownstein, C.E. Tarr, Importance of Classical Diffusion in Nmr-Studies of Water in Biological Cells, Physical Review A, 19 (1979) 2446-2453.
[9] S. Godefroy, J.P. Korb, M. Fleury, R.G. Bryant, Surface nuclear magnetic relaxation and dynamics of water and oil in macroporous media, Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys, 64 (2001) 021605.
[10] R.M.E. Valckenborg, L. Pel, K. Kopinga, NMR relaxation and diffusion measurements on iron(III)-Doped Kaolin clay, Journal of magnetic resonance, 151 (2001) 291-297.

[11] A. Muller, K. Scrivener, A. Gajewicz, M. P., Use of bench-top NMR to measure the density, composition and desorption isotherm of C-S-H in cement paste, Microporous and Mesoporous Materials, Microporous and Mesoporous Materials, 178 (2013) 99-103.
[12] A. Muller, K. Scrivener, A reassessment of mercury intrusion porosimetry by comparism with 1H NMR relaxometry, Cement Concrete Res, 100 (2017) 350-360.
[13] R.A. Cook, K.C. Hover, Mercury porosimetry of hardened cement pastes, Cement Concrete Res, 29 (1999) 933-943.
[14] S. Godefroy, B. Ryland, P.T. Callaghan, 2D LAPLACE INVERSION INSTRUCTION MANUAL, Victoria University of Wellington, Wellington, New Zealand.
[15] K.L. Scrivener, A.K. Crumbie, P. Laugesen, The interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete, Interface Science, 12 (2004) 411-421.
[16] J.C. Maso, Interfacial Transition Zone in Concrete, E & FN Spon1996.
[17] A. Gajewicz, E. Gartner, K. Kang, P. McDonald, V. Yermakou, A 1H NMR relaxometry investigation of gel-pore drying shrinkage in cement pastes, Cement Concrete Res, 86 (2016) 12-19.
[18] R. Schulte Holthausen, M. Raupach, Monitoring the internal swelling in cementitious mortars with single-sided 1H nuclear magnetic resonance, Cement Concrete Res, (submitted) (2018).
[19] C. Galle, Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry - A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying, Cement Concrete Res, 31 (2001) 1467-1477.

8 Appendix (digital copy only)

Table 1: Main Constituents of the cements used

Parameter		Cement no.[2] / cement-type 1	7
		CEM I 52,5 R	CEM I 52.5 R
-		wt-%	
constituents	Clinker	90.7	88.4
	Slag	-	-
	Lime	3.9	6.0
	Filler	0	0
	Setting regulator	5.4	5.6
ignition	SO_3	3.4	3.50
	CO_2	1.95	3.00
	Cl^-	0.08	0.01
XRF spectroscopy after ignition	Na_2O	0.26	0.11
	MgO	0.74	0.76
	Al_2O_3	3.70	4.30
	SiO_2	22.0	22.6
	P_2O_5	0.15	0.03
	SO_3	3.36	3.77
	K_2O	0.47	0.81
	CaO	65.8	67.0
	TiO_2	0.21	0.13
	V_2O_5	0.01	0.01
	Cr_2O_3	<0.01	<0.01
	MnO	0.04	0.03
	Fe_2O_3	**1.30**	**0.17**

Table 2: NMR pulse sequence parameters used

Parameter	Unit	PM5-2 mm
Frequency	MHz	18.15
Magnetic gradient	T / m	21.6
Attenuation 90/180 °	dB	7/2
Pulse length	μs	4.5
Echo spacing		30
Acquisition window		5
Number of echoes	-	1000
Number of scans		1024
Recycle delay	ms	500

[2] Numbering and naming corresponds to other past and future publications

Dass ich erkenne, was den Zement im Innersten zusammenhält – Analyse von Kompositzementen

Frei nach Goethes Faust

J. Unseld*, A. Wolter

Einleitung und Motivation

Was hält Zemente in Zeiten von hohen Substitutionsraten und Multikompositzementen zusammen? Diese Frage lässt sich unter anderem mit der inneren Kornverteilung beantworten. Denn nur wenn bekannt ist, wie die Kornverteilungen der einzelnen Hauptbestandteile eines Zementes aussehen (Definition der inneren Kornverteilung), kann eine Aussage über Frühfestigkeit und Festigkeit des Zementes gemacht werden, kann eine Vorhersage über die Performance eines Zementes erstellt werden. Durch die Kenntnis der inneren Kornverteilung ließe sich wie schon in [IBA] beschrieben der Substitutionsgrad erhöhen und dadurch die CO_2-Last je Tonne Zement reduzieren. Dabei sind die zulässigen Substitutionsstoffe sind in der DIN EN 197-1:2011 [1] aufgelistet.

Die Klinkersubstitution wird durch den Klinkerfaktor wiedergegeben und liegt momentan deutschlandweit bei 0,75, folglich 25 Gew. % Substitutionsstoffen [2]. Dabei könnte durch optimierte Kornfraktionen der Substitutionsfaktor auf einen Wert von 33 Gew. % oder gar 50 Gew. % deutlich gesteigert werden.

Interessant ist hierbei, dass dieser Wert trotz politischen Interesses den CO_2 Ausstoß weiter zu senken, seit Jahren nur stagniert.

Das Problem ist also offenkundig bei der Substitution selbst zu suchen. Denn mit einer Verwässerung des Klinkeranteils geht meist auch ein Performanceabfall einher. Dieser ist bei Hüttensand als „Premiumsubstitut" weniger gravierend, wird aber hin zu Kalksteinmehl (Inertmaterial) immer ausgeprägter. Zudem ist der Performanceabfall kaum aus Modellen prognostizierbar.

So ist auf dem deutschen Zementmarkt kaum ein CEM II/B-LL zu finden, obwohl dieser nach gängigen Normen [1] zugelassen ist. Dabei haben Untersuchungen u. a. des VDZ gezeigt [3], dass solche Zemente durchaus die Normbedingungen für verschiedene Expositionsklassen erfüllen können.

Die Problematik liegt z.T. in der Qualitätssteuerung. Stellt ein Werk einen solchen Zement her, so muss auch seine „innere" Kornverteilung passen. Nur dann kann sichergestellt werden, dass genügend Klinker (Reaktivmaterial) ins Feingut gelangt (größtmögliche Oberfläche), und der Kalkstein, als inerter Füller, hauptsächlich in einer Fraktion zwischen z.B. 20 und 60 µm zu finden ist. Das Festigkeitspotenzial des Klinkers kann dann besser ausgeschöpft werden als bislang.

Aus diesem Grund wurde das IGF-Forschungsvorhaben 18888 N („innere“ Kornverteilung) beantragt und bewilligt. Die inzwischen vorliegenden Ergebnisse dieses IGF-Forschungsvorhabens sind an dieser Stelle gekürzt zusammengefasst.

Damit Multi- Kompositzemente analysierbar werden, sprich deren innere Kornverteilung sichtbar wird, können Verfahren mit unterschiedlicher Zielrichtung angewandt werden.

Labormethode und Werksmethode

Für die exakte Labormethode wurden nasschemische Trennungsgänge entwickelt, um die innere Kornverteilung eines jeden Hauptbestandteils im Nachhinein wiedergeben zu können. Der Zeitaufwand und die Kosten spielten hierbei eine untergeordnete Rolle, vielmehr kam es darauf an, exakte und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden zunächst Laborzemente mit bekannter Zusammensetzung analysiert. Die Übereinstimmung mit den Referenzkurven ist beispielhaft in Abbildung 1 anhand eines Zementes, bestehend aus Klinker (K), Hüttensand (S), Calciniertem Ton (Q(CC) und Kalksteinmehl (LL) dargestellt.

Abbildung 1: Ermittelte Hauptbestandteile eines Vierstoffgemisches aus K, S, Q(CC), LL

Insgesamt konnte für zirka 95 % der in Deutschland hergestellten Zemente ein geeigneter Trennungsgang entwickelt werden. Eine genauere Erklärung der

Trennungsgänge ist in [4] und in [5] sowie in [6] zu finden. Veranschaulicht sind diese Trennungsgänge in den Abbildungen 2-6, dabei entsprechen die Abkürzungen der DIN EN 197-1. Hüttensand wird mit S, natürliches Puzzolan (in Deutschland hauptsächlich rheinischer Trass) mit P, getempertes Puzzolan (in Deutschland hauptsächlich Phonolithmehl) mit Q, calcinierter Ton als Vertreter der getemperten Puzzolane mit Q(CC),Silicastaub mit D und Klinker mit K bezeichnet.

Abbildung 2: Trennungsgang für das Vierstoffgemisch K, S, V, LL [4]

Abbildung 3: Trennungsgang für das Vierstoffgemisch K, S, P, LL [6]

Abbildung 4: Trennungsgang für das Vierstoffgemisch K, S, Q(CC), LL

Abbildung 5: Trennungsgang für das Dreistoffgemisch K, Q, LL [6]

Abbildung 6: Trennungsgang für das binäre System K und D [6]

Anschließend wurden die hier vorgestellten Trennungsgänge auf reale Zemente angewandt, die durch gemeinsame Vermahlung entstanden sind.

Bei diesen Zementen kam es von Seiten der Zementwerke bis dahin schwer zu erklärenden Performanceunsicherheiten. Beispielhaft ist in Abbildung 7 ein CEM II\A-LL 32,5 N dargestellt. Obwohl der gesamte Zement feiner vermahlen wurde, als ein CEM I 52,5 R des gleiches Klinkers, konnte nur die Festigkeitsklasse 32,5 erreicht werden.

Betrachtet man nun die innere Kornverteilung, so ist festzuhalten, dass sich das Kalksteinmehl durch gemeinsame Vermahlung nahezu vollständig im Feinstbereich bis 15 µm befindet. Der Klinkeranteil ist in diesem Bereich sehr schwach ausgeprägt.

Abbildung 7: Analyse des industriellen Zementes CEM II\A-LL 32,5 N

Die Hypothese ist, dass aufgrund des geringen Klinkeranteils in der Feinstfraktion die Frühfestigkeit nicht zufriedenstellend ausfällt und so den gesamten Zement in die Festigkeitsklasse 32,5 N bringt. Wäre mehr Kalksteinmehl in eine Fraktion zwischen 15 und 40 µm vermahlen worden, und zeitgleich die aufgewendete Mahlenergie mehr für die Klinkermahlung verwendet worden, semi-getrennte Vermahlung z. B., so wäre eine Festigkeitsklasse von 42,5 sicherlich erreichbar gewesen. Alleine der Mehrwert des so erzeugten Produktes rechtfertigt den hier vorgestellten Analysenaufwand bei weitem.

Weiteres Ziel des Vorhabens war die Entwicklung einer schnellen Werksmethode, mit deren Hilfe die Zementhersteller selbst ein Analysesystem zu Überwachung Ihrer Zemente erhalten. Hierfür wurde ein Windsichter vom Typ Matsubo EJ-L3 [7] verwendet. Dieser zeichnet sich durch hohe Durchsatzleistungen von zirka 2 kg/h Zement aus. Die für Röntgenbeugung benötigten 50 g je Fraktion können so in kürzester Zeit gesichtet werden.

Weiter fraktioniert dieser Sichter das Aufgabegut in einem Arbeitsschritt in drei Fraktionen. Dabei können die Trenngrenzen frei gewählt werden. Angestrebt wurden zunächst 10 µm für das Feingut und 40 µm für das Grobgut. Daraus ergeben sich für die Feinfraktion eine Kornverteilung von 0 bis 10 µm, für die mittlere Fraktion von 10 bis 40 µm und für die Grobfraktion 40 - 2000µm.

Bislang wird das Material mittels Schneckenfeeder dem Luftstrom zudosiert. Schon ein simpler Bürstendispergierer sollte hier eine deutliche Verbesserung darstellen.

Mit anschließender röntgenografischer Analyse (inkl. Rietveld) sollte das Ergebnis der besonders wichtigen feinen Fraktion in unter einer Stunde vorliegen. Ergebnisse dieser

Abbildung 8: Frontalansicht des Sichters EJ-L3 der Firma Matsubo

Auswertung sind nachfolgend in Tabelle 1 dargestellt, Neben zwei Laborzementen ist hier auch der selbe CEM II\A-LL wie in Abbildung 7 analysiert worden. Die etwas erhöhten Werte in der mittleren und groben Fraktion sind auf unzureichende Desagglomeration des Aufgabeguts zurückzuführen.

Die analysierten Zemente waren wie folgt aufgebaut. Zement 1 enthielt das Kalksteinmehl hauptsächlich in der Feinstfraktion, während Zement 2 nur grobes Kalksteinmehl aufwies. Zement 3 stellt den zuvor erwähnten industriellen CEM II\A-LL dar (Abb. 7).

Tabelle 1: Ergebnisse der Sichterversuche an zwei Portlandkalksteinzementen aus dem Labor und einem industriellen Portlandkalksteinzement

		fein	mittel	grob
Zement 1	LL Anteil [Gew.-%]	69,32	7,84	2,61
	Verteilung LL (berechnet)	60,24	12,50	0,00
Zement 2	LL Anteil [Gew.-%]	13,27	9,57	65,00
	Verteilung LL (berechnet)	13,16	13,33	62,68
Zement 3	LL Anteil [Gew.-%]	32,27	13,02	7,61
	unbekannt	-	-	-

Wie zu erkennen ist, stimmen die Ergebnisse beider Untersuchungen miteinander überein. Somit erfolgt an diesem Beispiel eine gegenseitige Validierung der Methoden. Diese gelang bislang auch an weiteren Zementen, die hier nicht dargestellt werden, sodass auch eine Kalibrierung der Werksmethode mit Hilfe der Labormethode Standort-spezifisch durchführbar ist.

Zusammenfassung

Mit den gezeigten Analysemethoden des nasschemischen Trennungsgangs auf der einen Seite zur exakten Analyse der inneren Kornverteilung (Labormethode) und der Sichtermethode zur Erlangung von Kennwerten über die innere Kornverteilung (Werksmethode) auf der anderen Seite, stehen der Zementindustrie zwei neue Werkzeuge zur Verfügung, um Kenntnis der „inneren“ Kornverteilung zu erlangen, als auch mit deren Hilfe den Substitutionsgrad zu erhöhen, um so nachhaltige Zemente produzieren und analysieren zu können.
Grade im Hinblick auf die bald zugelassene DIN EN 197:2016 ist eine Analysemethode zur Bestimmung der inneren Kornverteilung unerlässlich.

Dabei könnte die Labormethode in die Normenreihe 196 aufgenommen werden, da sie die inneren Kornverteilungen exakt wiedergeben kann.

Literatur

[1] Deutsches Institut für Normung e. V., *EN 197-1*, Beuth Verlag GmbH, **2011**

[2] Zahlen und Daten, **2017**, Verlag Bau+Technik GmbH

[3] IGF Forschungsvorhaben 17226 N, Limestone properties under the spotlight – Portland-limestone cements containing non-standard limestones, **2014**, VDZ

[4] J. Unseld, A. Wolter, CementInternational **2016**, Ausgabe 6/2016 Vol. 14, 76-82.

[5] J. Unseld, A. Wolter, Untersuchungen zur „inneren“ Kornverteilung von Multikompositzementen, IBAUSIL, Tagungsbericht ,**2015**, pp. 1870–1877

[6] J. Unseld, A. Wolter, Chemie Ingenieur Technik, Ausgabe 4. **2018**, S. 557 -561

[7] Matsubo, http://www.matsubo.co.jp/english/product/division/cat04/cat04_03/file064.html (22.08.2017, 9:42 Uhr)

Ansprechpartner

M. Sc. Johannes Unseld johannes.unseld@tu-clausthal.de

Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter a.wolter@tu-clausthal.de

Technische Universität Clausthal

Institut für Nichtmetallische Werkstoffe

Zehntner Str. 2A

38678 Clausthal-Zellerfeld

Giergiczny Z., Batog M., Synowiec K., Golda A.

Application of slag cement CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA with siliceous fly ash for construction of durable massive structures

Abstract

In recent years the program of Polish power plants modernization has started. Within this program several new power blocks were constructed requiring significant amounts of mass concrete. Massive concrete structures are group of building objects, where additional requirements related to heat release from the binder hydration must be taken into account to assure long-term structure durability.

Hereby paper presents the results of the research on binder and concrete containing slag cement CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA (with 70% of granulated blast furnace slag) and siliceous fly ash. Within the scope of the research the fresh and hardened concrete properties were evaluated including durability properties i.e. freeze-thaw resistance, sulphate attack, carbonation, alkali-silica reaction and chloride ions penetration. Binder and concrete formulation developed during laboratory phase were used in the field for construction of massive foundation slab in Opole power plant with volume of 18 500m^3. Test results showed that application of slag cement CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA with siliceous fly ash as a binder enables to produce concrete with very low hardening temperature and high durability.

1. Introduction

In the case of massive concrete elements, it is extremely important to know the impact of the particular stages of construction, starting from the design of the concrete mix to curing, on the mechanical and durability properties of the structure. The basic problem in the construction of massive structures (objects) concerns the temperature distribution in the element [1][2]. The temperature of the young concrete, after exceeding the threshold values, may lead to thermal scratches and unintentional dilatation (cracks), which can significantly reduce durability [3][4][5][6].

Herby paper presents the experience of designing the composition of massive concrete containing slag cement CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA and siliceous fly ash. The results of the research including properties of fresh and hardened mass concrete are presented, taking into account durability, i.e. frost resistance, chemical (sulphate) aggression resistance, carbonation. Generally, it is known that slag cement, i.e. CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA in concrete, favourably reduces the risk of the alkali-silica reaction [3][7][8]. Concrete test results made in the course of practical implementation of massive foundation slabs confirmed that the use of slag cement CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA and fly ash in concrete composition allows to obtain a technologically useful concrete mix, which is characterized by low hardening temperature in early stage and high durability in lifetime of the structure.

2. Massive objects realizations

The concrete with slag cement CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA was used to make the foundation slab of the boiler house in Opole power plant (Fig. 1). Dimension of the slab were: 83m length, 78m width and height 3÷3.8m in the area of the main boiler. The volume of concrete mix needed for construction was 18 500 m^3. The concrete mix was placed by using concrete pumps. Concreting of foundation slabs was carried out in stages, continuously without interruption. Additionally concreting time of boiler house

foundation slab was scheduled for summer period (July 21-25), where the ambient temperature ranged from 25°C to 35°C. The main assumptions for the properties of fresh and hardened concrete were:

- consistency class S4 acc. to EN 206 [9],
- initial setting time of concrete over 24 hours,
- time of maintaining working properties by a concrete mix (constant consistency class) above 3 hours,
- reduction the heat of hydration of the binder to provide the possibility of concreting in the spring-summer period,
- compressive strength class C30/37 acc. to EN 206 [9].

The maximum interior temperature could not exceed 65°C and the difference between the interior and the surface of the foundation slab should not exceed 20°C/m.

Fig. 1. Foundation slab: a) shape and dimensions, b) constructions site overview

3. Concrete constituents and composition

Properties of slag cement CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA are presented in Table 1 and properties of siliceous fly ash in Table 2.

Table 1. Physical and mechanical properties of slag cement CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA

Properties	Values
Compressive strength [MPa] - after 2 days - after 28 days - after 90 days	 10,8 58,9 71,1
Water demand [%]	31,5
Initial setting time [min]	246
Soundness [mm]	0,2
Specific surface acc. to Blaine [cm^2/g]	4812

Table 2. Properties of siliceous fly ash

Properties		Values	Requirements acc. to EN 450-1 [10]
Loss on ignition [%]		2,4	cat. A < 5,0%
Sieve residue on 45μm [%]		33,6	cat. N < 40%
Density [g/cm^3]		2,22	± 200 kg/m^3 from declared value
Specific surface acc. to Blaine [cm^2/g]		2490	-
Activity index [%]	after 28 days	82,1	> 75%
	after 90 days	93,0	> 85%
Water demand [%]		94,9	No requirements for cat. N fly ash
$SiO_{2\text{-reactive}}$		35,2%	≥ 25%

Natural sand 0/2mm and gravel aggregate 2/8mm, 8/16mm and 16/31,5mm were used. Aggregate grading curve used in concrete mix is presented in Fig. 2.

Fig. 2. Concrete mix grading curve

In the study three types of chemical admixtures were used:

- superplasticizer based on polycarboxylic ethers,
- plasticizer based on lignosulfonates,
- setting retarder based on sucrose.

The composition of the concrete mix used in the construction of the boiler house foundation slab is shown in Table 3.

Table 3. Concrete composition

Constituent	Content [kg/m^3]
Sand 0/2 mm	606
Gravel 2/8 mm	360
Gravel 8/16 mm	396
Gravel 16/31,5 mm	451
CEM III/B 42,5L –LH/SR/NA	220
Siliceous fly ash	110
Water	158
Superplasticizer	2,86
Plasticizer	2,20
Setting retarder	0,66

3.1. Heat of hydration

In order to determine the effect of the cement-ash binder and admixture composition on the kinetics and quantity of heat released, heat of hydration was measured at 20°C with use of TamAir isothermal calorimeter. Due to the fact that concreting of massive foundation slab of boiler house was scheduled at the end of July 2015 the influence of elevated temperature 35°C on kinetics of heat release was also investigated. The following materials were tested:

- slag cement CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA (sCEM III/B),
- binder consisting of slag cement CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA and 33% siliceous fly ash (sCEM III/B + 33%PL),
- binder consisting of slag cement CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA and 33% of siliceous fly ash with plasticizing (B), superplasticizing (S) and retarding (R) admixtures (sCEM III/B + 33%PL SRB).

The test was performed on pastes with a w/b ratio = 0,46. The results of heat of hydration tests are presented in Fig. 3.

Fig. 3. Heat of hydration and rate of heat release of tested binders in 20°C and 35°C

Simultaneous application of the composition of three admixtures (superplasticizer, plasticizer and setting retarder) to the greatest extent reduced the heat of hydration of the cement-ash binder and significantly extended the induction period (Fig. 3). Thus it was also possible to maintain workability of fresh concrete over 4 hours and extend initial hardening time of concrete to more than 24 hours. The change of hardening temperature to 35°C significantly increased the heat released from the hydration of cement itself, as well as cement and fly ash binders. This is particularly evident during the first 72 hours. In sample containing slag cement, fly ash and admixtures (sCEM III/B + 33%PL SRB) an increase in hardening temperature from 20 to 35°C caused shortening of the induction period from 36 to 24 hours (Fig. 3b). The acceleration of cement hydration reactions and shortening the induction period is associated with the increase of temperature and it is very important when concreting of massive elements is carried out in the summer. Shortening the induction period results in decrease of time necessary for transporting and vibrating the concrete, and necessity to increase the amount of setting time retarder. But still it does not completely solve the problem of increased loss of consistency of fresh concrete, which should be controlled by increasing the amount of plasticizer and superplasticizer admixture or by changing its type. The high temperature of concrete hardening requires the use of appropriate thermal curing, to make it possible to control the heat exchange with the environment and protect against dangerous thermal stresses in young concrete (generated mainly at night at low ambient temperatures).

3.2. Resistance against chemical corrosion

The chloride ions permeability test of hardened mortar was carried out according to ASTM C 1202 [11]. The mortar composition corresponded to the standard mortar according to EN 196-1 [12]. The chloride ion permeability test was performed for mortars containing:

- Portland cement CEM I 42,5R (reference mortar) - designation sCEM I,
- slag cement CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA - designation sCEM IIIB,
- binder (mixture 67% of slag cement CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA and 33% siliceous fly ash) - designation sCEM IIIB + 33% PL.

Obtained results of permeability tests for investigated cements and binders are presented in Table 4. It should be noted that mortars made of CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA cement and binders are characterized by low and very low permeability of chloride ions when compared with requirements of particular classes acc. to the ASTM C 1202 [11], and results obtained with reference mortar with Portland Cement CEM I 42,5R. When siliceous fly ash is a component of the binder reduction in permeability of chloride ions of the mortar made with the slag cement CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA is observed - this applies to each of the test dates.

Table 4. Chloride ions permeability

Sample	Chloride ions permeability [C]			Permeability acc. to ASTM C1202 [11]
	28 days	56 days	90 days	
sCEM I (ref)	>9000	5820	5180	High (>4000C)
sCEM III/B	1050	780	720	Low (1000÷2000C) Very low (100÷1000C)
sCEM IIIB+33%PL	940	530	440	Very low (100÷1000C)

Sulphate resistance test was carried out in accordance with PN-B-19707 [13]. The method involves determining changes in the length of mortar samples with dimensions 20x20x160mm stored in a solution of sodium sulphate in the concentration of SO_4^{2-} 16,0±0,5g/dm^3. The resistance assessment was performed on the basis of linear changes of bars held in an aggressive solution and observation of the surface of the beams (the presence of cracks, peels, etc.). The tested slag cement CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA and binder with siliceous fly ash content met the requirements for sulphate resistance with a significant margin, both in relation to the requirements of the standard as well as the results of the reference mortar with Portland cement CEM I 42,5R (Fig. 4).

Fig. 4. Expansion of the mortars stored in sodium sulphate solution

3.3. Fresh concrete properties

Consistency of the concrete mix was measured with the slump-test method acc. to EN 12350-2 [14]. Changes in the consistency of the concrete mix in time are shown in Fig. 5. The content of the superplasticizer and plasticizer in tested concrete mix was adjusted to obtain slump 210±20mm after 5minutes since the first cement and water contact.

Fig. 5. Concrete consistency in time

Air content in the concrete mix was measured acc. to EN 12350-7 [15] and the results are presented in Table 5.

Table 5. Air-content in fresh concrete

Air content [%] in time					
5 min	**30 min**	**60 min**	**120 min**	**180 min**	**360 min**
2,6	2,9	2,3	2,3	2,2	2,3

3.4. Temperature monitoring of massive foundation slab

While construction of the foundation slab temperature monitoring was carried out constantly. Measurements were taken with use of the wireless measuring system DeltaOHM with GSM transmission. Temperature sensors location in the foundation slab is shown in Fig. 6a. In each measurement section three thermocouples were immersed in concrete at the depth of 15cm, 50cm and 190cm from the surface.

The maximum recorded temperature of concrete was 57.8°C in measurement section no. 942 on thermocouple located 190 cm under the surface (Fig. 6b). The difference between the interior temperature and the surface was 14.2°C/m, despite high ambient temperatures during concreting (air temperature ranged from 25°C to 35°C). The design requirements for the maximum temperature in the structure (T_{max} <65°C) as well as the temperature gradient between the interior of the structure and its surface (<20°C/meter) have been met.

Fig. 6. Location of temperature sensors (a) and temperature development in no. 942 (b)

3.5. Compressive strength

Compressive strength of concrete was determined acc. to EN 12390-3 [16], however, part of samples were stored in water at 20±2°C, while the rest in water at a variable temperature corresponding to the concrete temperature inside the massive foundation slab. The inside temperature of the foundation slab was measured using thermocouples. The results, as the average of the 6 samples, are presented in Fig. 7.

Changes in curing temperature significantly affected the compressive strength of concrete, especially in early period. The concrete curing at a temperature corresponding to temperature of the interior of the massive foundation slab, obtained a strength class C30/37 (assumed in project) already over 7 days of hardening. The early compressive strength of concrete cured at elevated temperature was approximately 3 times higher than the strength of concrete cured under standard conditions (after 7 days of hardening). The results of strength tests of concrete, obtained after 90 and 180 days, in both curing conditions, were similar to each other. After 360 days of storage under

standard conditions, the concrete obtained a higher strength than the concrete maturing at elevated temperature.

Fig. 7. Compressive strength of concrete, samples taken while casting

3.6. Concrete freeze-thaw resistance

The freeze-thaw resistance of concrete was assessed acc. to PN-B-06250 [17]. Frost resistance was determined for the class F100 (100 freezing / thawing cycles in the temperature range -18°C÷+18°C) after 28, 56 and 90 days of curing. For the tests, cubic samples with dimension of 150mm were used. The results are presented in Table 6.

Table 6. Test results of freeze-thaw resistance of mass concrete

Freeze-thaw resistance after					
28 days		**56 days**		**90 days**	
ΔM	**ΔR**	**ΔM**	**ΔR**	**ΔM**	**ΔR**
0,2	18,2	0,3	12,8	0,1	11,1

ΔM – mass change after freeze-thaw cycles in relation to the reference samples cured in water at 20°C
ΔR – compressive strength loss after freeze-thaw cycles in relation to the reference samples cured in water at 20°C

Assessment criteria were:

- mass loss ΔM<5%,
- compressive strength loss ΔR<20%.

Concrete made with slag cement CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA and siliceous fly ash might be classified as frost-resistant for the frost resistance class F100 after 28, 56 and 90 days of pre-curing. However, a significant decrease in the strength loss for samples pre-cured for 56 and 90 days is noticeable (table 6).

3.7. Concrete tightness

Tightness of concrete was determined by measurement of the depth of water penetration under pressure acc. to EN 12390-8 [18]. The test was performed after 28, 56 and 90 days of curing. For the tests, cubic samples of concrete with a dimension of 150mm were used. Results are presented in Table 7. Every value is an average of 6 result (Table 7).

Table 7. Concrete water permeability test results

Depth of water penetration under pressure [mm] after		
28 days	**56 days**	**90 days**
42	28	28

The concrete became more and more tight when curing time were longer. It was the result of lower porosity due to the greater degree of reaction of granulated blast furnace slag and siliceous fly ash [3][19].

3.8. Concrete carbonation

Resistance of concrete to carbonation was tested acc. to the technical report prEN 12390-12 [20]. The test procedure has been modified in terms of curing method of the test samples. Half of prepared samples were stored in water at 20±2°C, while the rest in water at 20±2°C for 7 days and then up to test time in laboratory conditions (temperature 20±2°C, relative humidity 60%). After the curing period, the samples were exposed to CO_2 in the chamber with 4% concentration for 56 days. Temperature during the test was 20±2°C and relative humidity was 60%. Table 8 presents the results of the carbonation depth tests.

Table 8. Concrete carbonation depth

Depth of carbonation [mm]		
Pre-curing time	**Water curing**	**7 days water curing then laboratory conditions**
28 days	4,1	6,8
90 days	1,3	8,9

The concrete made with slag cement CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA was characterized by considerably low carbonation depth, despite the high content of granulated blast furnace slag in the cement composition. The main mechanism affecting the obtained results was the tightening of the concrete structure by hydration products, mainly by hydrated calcium silicates. This is related to the effect of higher activity of ground granulated blast furnace slag with a high specific surface.

4. Conclusions

Slag cement CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA and siliceous fly ash as type II addition in the mass concrete composition allowed to obtain concrete characterized by very low heat of hardening and high durability (low permeability and carbonation depth, high frost resistance, good chemical corrosion resistance - sulphate and chloride). The use of admixtures compatible with the binder system (cement and fly ash) enable to obtain a technologically useful concrete mix with adequate workability, consistency and initial setting time for the conditions of the construction works.

The use of slag cement CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA and siliceous fly ash in cocnrete composition with a suitable admixture system enables the constructions of massive concrete structures even at high ambient temperatures. This is possible due to the prolongation of the induction period, the reduction of heat release and its kinetics during hydration, even at elevated ambient temperatures. It should be emphasized that the influence of temperature on the hydration rate of cement (binder) must be taken into account already at the stage of designing the concrete composition.

It is worth noting that the use of slag cement CEM III/B 42,5L-LH/SR/NA and fly ash is also beneficial for sustainable development, as the content of non-clinker constituents in the binder system was about 67%, which translates into lower emission i.e. CO_2 to the atmosphere.

5. Literature

[1] B. Klemczak, M. Batog, M. Pilch, A. Zmij, Analysis of Cracking Risk in Early Age Mass Concrete with Different Aggregate Types, in: Procedia Eng., 2017: pp. 234–341. doi:10.1016/j.proeng.2017.06.209.

[2] Z. Bofang, Thermal Stresses and Temperature Control of Mass Concrete, 2014. doi:10.1016/C2012-0-06038-3.

[3] A.M. Neville, Properties of Concrete, 2011.

[4] M. Batog, Z. Giergiczny, Influence of mass concrete constituents on its properties, Constr. Build. Mater. 146 (2017) 221–230. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.04.085.

[5] G.R. Mass, W.L. Burgess, E.A. Abdun-Nur, R.W. Cannon, D. Groner, W.H. Price, E.K. Schrader, F.A. Anderson, R.W. Carlson, K.D. Hansen, M. Polivka, R.L. Sprouse, R.A. Bradshaw, J.L. Cope, G.M. Kidd, J.M. Raphael, J.H. Stout, E.G.W. Bush, J.R. Graham, W.D. Mcewen, P.J. Roberts, C.R. Wilder, J.E. Oliverson, J.M. Scanlon, J.R. Hess, D.A. Bonikowsky, M.I. Hammons, M.K. Lee, L.H. Diaz, G.S. Tarbox, A.F. Chraibi, T.P. Dolen, J.K. Hinds, R.F. Oury, S.B. Tatro, A.J. Hulshizer, ACI 207.1R-05 - Guide to Mass Concrete, Aci. 207 (1996) 1–87.

[6] M.C. ACI Committee 207, Report on thermal and volume change effects on cracking of mass concrete, American Concrete Institute, Farmington Hills, MI, 2007.

[7] R. Haase, W. Hintzen, D. Marquordt, U. Wiens, Die neue DAfStb-Richtlinie "Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton," Beton- Und Stahlbetonbau. 102 (2007) 494–499. doi:10.1002/best.200700564.

[8] B. Ingmar, C. Müller, Praxisgerechte Prüfung der Alkaliempfindlichkeit von Betonen für die Feuchtigkeitsklassen WF und WA in AKR-Performance-Prüfungen, in: Betontechnische Berichte Concr. Technol. Reports 2013–2015, VDZ Gmbh, Düsseldorf, 2016: p. 124.

[9] EN 206:2013+A1:2016 Concrete - Specification, performance, production and conformity,

[10] EN 450-1 Fly ash for concrete - Part 1: Definition, specifications and conformity criteria,

[11] ASTM C1202, Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration, Am. Soc. Test. Mater. (2012). doi:10.1520/C1202-12.2.

[12] EN 196-1:2016 Methods of testing cement — determination of strength,

[13] PN-B-19707:2013-10 Cement - Cement specjalny - Skład, wymagania i kryteria zgodności.

[14] EN 12350-2:2009, Testing fresh concrete. Part 2: Slump Test,

[15] EN 12350-7:2009 Testing fresh concrete - Part 7: Air content - Pressure methods.

[16] EN 12390-3:2009/AC:2011 Testing hardened concrete - Part 3: Compressive strength of test specimens.

[17] PN-B-06250:1988 Beton zwykły (in polish).

[18] EN 12390-8:2009 Testing hardened concrete - Part 8: Depth of penetration of water under pressure.

[19] A.A. Ramezanianpour, Cement Replacement Materials; Properties, Durability, Sustainability., 2014. doi:10.1007/978-3-642-36721-2.

[20] prEN 12390-12 Testing of hardened concrete - Part 12: Determination of the carbonation resistance of concrete - Accelerated carbonation method.

Authors:

Prof. Zbigniew Giergiczny
Ph.D. Katarzyna Synowiec
Ph.D. Maciej Batog

Silesian University of Technology
Faculty of Civil Engineering
ul. Akademicka 5
44-100 Gliwice
Poland

maciej.batog@gorazdze.pl

Górażdże Cement S.A.
ul. Cementowa 1, Chorula
47-316 Górażdże
Poland

Authors: Scherb, S.; Beuntner, N., Köberl, M.; Thienel, K.-Ch.

The early hydration of cement with the addition of calcined clay From single phyllosilicate to clay mixture

1. Introduction

High-performance supplementary cementitious materials (SCM) will be required in the future for the optimization of cements with regard to their ecological and technological properties and in order to satisfy the predicted worldwide increase in cement demand. In addition to established binders, calcined clays are an attractive alternative to existing additives due to their worldwide availability and they are also considered to be an energy-efficient material. Calcined mixed layer clays contain, in addition to kaolinite, other phyllosilicates and secondary components and are particularly interesting for the cement industry. Due to possible higher substitution rates they are considered particularly promising for the future [1]. The influence of calcined clays on cement hydration results from chemical-pozzolanic reaction and physical effects. Investigations on the early hydration of cementitious systems with the addition of calcined clays [2, 3] indicate an interaction between pozzolanic reaction and cement hydration already within the first hours, which exceeds the often described filler and nucleation effect [4, 5]. The pozzolanic reaction kinetics of calcined clays in the clinker-free model system was first described by Beuntner [6] and Scherb et al. [7]. In addition to the content and type of the phyllosilicates and the solubility behavior of their silicon and aluminum ions, the authors showed that the formation of first reaction products in early hydration is controlled by the content of sulfate ions in the model pore solution. In this paper, the interaction of pozzolanic reaction of different calcined phyllosilicates and a calcined mixed layer clay with early cement hydration is examined. It is shown to what extent calcined clays influence hydration kinetics and provide a pozzolanic contribution during the early hydration.

2. Materials and methods

2.1. Characterization of calcined materials

For the test series three different preferably pure phyllosilicates (kaolinite, illite and muscovite) and one mixed layer clay (CT) were used. The procedures for determining the calcination temperatures and performing the calcination are described in [7]. The industrial calcination process of the mixed layer clay in a rotary kiln is described in detail in [8]. BET specific surface area [9], particle density, optimum water demand [10] and water absorption capacity [11] of the calcined clays were measured (Tab. 1). Further their particle size distribution [12] (Fig. 1) was determined.

Tab. 1: Characterization of metakaolin (MK), metaillite (MI), metamuscovite (MM) and calcined mixed layer clay (CT)

	MK	MI	MM	CT
BET [m^2/g]	14.1	82.4	10.9	5.3
Particle density [g/cm^3]	2.42	2.76	2.70	2.63
Optimum water demand [%]	43.4	38.6	55.4	30.0
Water absorption capacity [%]	77.0	76.4	154.5	73.7

Fig. 1: Particle size distribution of the calcined materials

The mineralogical composition (Tab. 2) of the calcined materials was determined on powder samples using X-ray diffraction (XRD). Zincite was used as internal standard to quantify the x-ray amorphous content of the samples.

Tab. 2: Mineralogical composition of the calcined materials

Phases (wt. %)	MK	MI	MM	CT
Quartz	-	-	-	18.3
Kaolinite	2.5	-	-	-
Anatase	1.1	-	-	-
Phengite	3.3	-	-	-
Carbonate	-	3.6	-	0.4
Illite	-	31.3	-	4.4
Lime	-	0.5	-	-
Portlandite	-	1.5	-	-
Feldspar	-	-	-	7.9
Muscovite (Mica)	-	-	76.3	(3.8)
Sulfate	-	-	-	1.1
Secondary silicates	-	-	-	0.6
Ore	-	-	-	1.8
X-ray amorphous	93.1	63.1	23.7	59.3

2.2. Experimental program

The test series concentrate on the role of the calcined materials during early hydration. Therefore an ordinary Portland cement CEM I 42.5 R was used at a water-binder-ratio (w/b) of 0.6 as reference system. The measurements including the calcined materials were carried out with a substitution rate of 20 % by mass.

In situ XRD and isothermal calorimetry ran up to 48 h while thermogravimetric (TG) measurements after 6 h and 48 h were performed to investigate the reaction kinetics of the early hydration. Equipment and procedure of in situ XRD and isothermal calorimetry are described in [7]. The heat flow of calorimetric measurements was normalized to 1 g of cement. From the calorimeter data, the minimum heat flow Q_{min} and time t_{min} of the minimum during the dormant period were determined. Furthermore, the heat flow and times of the two maxima of the main reaction (Q_{1max}, t_{1max}; Q_{2max}, t_{2max}) were obtained. The analysis of the in situ XRD was done qualitatively by creating level plots with the software HighScore Plus 4.6. In addition, the times of dissolution of the sulfate carriers gypsum and anhydrite, the maximum ettringite content and the first formation of the hydrate phases portlandite (CH) and hemicarboaluminate (AFm-Hc) were identified from the diffractograms.

Thermogravimetric (TG) measurements were performed with Netzsch STA 449 F3 Jupiter with a heating rate of 2 K/min on samples stopped with acetone after 6 respectively 48 h [3]. The binding water was evaluated in two temperature steps from 20 to 140 °C (H_I) and 140 – 400 °C (H_{II}) according to equation 1 where $\Delta m_{T1\text{-}T2}$ is the mass difference of the temperature stage and m_w is the weighted mass of the stopped sample [3].

$$H\,[wt\%] = \frac{\Delta m_{T_1-T_2}}{m_w} \times 100 \qquad (1)$$

The dehydration reaction of portlandite in the temperature range between 450 °C and 530 °C was evaluated using the tangent method according to Marsh and Day [13]. The calculation of the CH content in g/100 g cement is done according to equation 2 from the mass loss Δm_{CH} in the temperature range, the cement content in the sample f_c, the sample weight m_w and the molar mass of CH (M_{CH}) and water (M_H).

$$CH\left[\frac{g}{100g}cement\right] = \frac{\frac{M_{CH}}{M_H} \times \Delta m_{CH}}{f_c \times m_w} \times 100 \qquad (2)$$

3. Experimental results and discussion

3.1. Isothermal calorimetry up to 48 h

Fig. 2 shows the heat flow and the hydration heat of the systems investigated. The phyllosilicates MK, MI and MM have a significant influence on the heat flow of the cement during early hydration. Both, the dormant period and the main reaction are affected. While MM shortens the dormant period and the minimum occurs already after 2 h, the measurement with MK shows no change in the time. For MI, the end of the dormant period is postponed by one hour. It is noticeable that for all three phyllosilicates the minimum heat flow during the rest period is clearly higher than that of the reference. Here MI shows the highest heat flow. Conversely, the measurement with CT shows hardly any difference during the dormant period compared to the reference.

Fig. 2: Heat flow and hydration heat of systems investigated over 48 h

Tab. 3: Heat flow minima or maxima (Q [mW/g_{cement}]) with the corresponding time (t [h])

	Q_{min}	t_{min}	Q_{1max}	t_{1max}	Q_{2max}	t_{2max}
Ref	0.4	2.5	3.3	11.6	2.3	20.5
MK	0.8	2.6	9.0	10.6	-	-
MI	1.2	3.4	8.9	11.1	-	-
MM	0.7	2.0	7.2	11.8	-	-
CT	0.5	2.5	3.2	12.3	3.9	18.4

An accelerated reaction is observed for the calcined phyllosilicates MK, MI and MM after the dormant period, which changes over to a strongly pronounced heat flow peak after 10.6 to 11.8 h (Q_{1max}). According to Beuntner [3], this dominant heat peak results from

an overlapping of the silicate and aluminate clinker reaction. The heat flow at the beginning of the acceleration period is not only attributed to the alite dissolution and portlandite formation [14], but results also from a continuous ettringite formation. A separation of the two heat flow maxima during the main period is therefore not possible for the calcined phyllosilicates. The significant decrease of the heat flow after the maximum is conspicuous, as already observed by Antoni [15] for metakaolin-blended systems. In the CT system, the heat flow maximum Q_{1max} is only marginally affected. In the further reaction progress, a clear second peak occurs after 18.4 h. In case of CT, this second maximum is caused by an increased formation of aluminate hydrate phases (ettringite and AFm-phases) and by inhibited crystallization of portlandite [3]. The aluminate reaction plays a decisive role in the interaction with calcined clays and is examined in detail by using in situ XRD.

3.2. In situ XRD

Fig. 3 shows the level plot of the investigated systems from 8.5 to 18.5 °2θ. The time of the dissolution of the gypsum (G) and the formation of hemicarboaluminate (AFm-Hc) are shown in this figure. The other reflexes were designated with the respective phase and the corresponding hkl. The in situ XRD investigations confirm the acceleration of the aluminate reaction due to the addition of calcined clays. The dissolution of the gypsum accelerates from 12.5 h for the reference to about 7 h for MK and CT and 5 h for MI and MM. The dissolution of anhydrite is also accelerated (Tab. 4). While in the reference only a slight formation of AFm-Hc occurs after 42 h, its formation arises significantly earlier (after 12 to 14 h) with the addition of the calcined phyllosilicates (MK, MI, MM). With CT the AFm-Hc formation takes place after 22 h. The time of maximum ettringite formation correlates well with the maximum heat flow Q_{1max} for the phyllosilicates and Q_{2max} for CT. The clinker phase C_3A is dissolved completely at that time for all calcined clays, while undissolved C_3A is still present in the reference system at the time of maximum ettringite formation (30 h) and also at the end of the measurement after 48 h.

The influence on the silicate reaction is more difficult to determine from the in situ XRD measurements. Although the calorimetry measurements reveal an acceleration of the silicate reaction, this cannot be confirmed by the qualitative analysis of the XRD measurements. An acceleration of the silicate reaction cannot be detected from the formation of CH, which takes place between 4 and 7 h for all measurements. A summary of the times of dissolution of the sulfate carriers and the formation of the hydrate phases is given in Tab. 4.

According to Beuntner [3, 6], the formation of aluminate hydrate phases (ettringite and AFm-phases) is favored with binding of CH when calcined clays are added. This relationship can be proven in clinker-free systems as a pozzolanic contribution of calcined clays during early hydration. Scherb et al. [7] point out the special role of the sulfate carrier.

Fig. 3: Levelplots from 8.5 to 18.5 °2Θ for 48 h of the Ref (A), MK (B), MI (C), MM (D) and CT (E)

Tab. 4: Summary of the times [h] of gypsum and anhydrite dissolution, maximum ettringite content, as well as the first CH and AFm-Hc formation

	Gypsum	Anhydrite	CH	AFm-Hc	Ettringite
Ref	12.5	14.5	5	42	30
MK	7	10	5	12	10.5
MI	5.5	10	7	12	11
MM	5	8	4	14	11.5
CT	7	11	5	22	18.5

3.3. Thermogravimetric measurements after 6 and 48 h

Thermogravimetric (TG) investigations allow an evaluation of the reaction progress via the water binding of the hydrate phases and the formation of strength-building CSH phases from the cement reaction via the release of portlandite.

The bound water of the investigated systems ranges between 3.1 and 4.4 wt% after 6 h. Unexpectedly, MI shows the highest amount of bound water, which correlates with the highest hydration heat after 6 h (Fig. 2) and a fast sulfate carrier dissolution. The higher degree of reaction after the first 6 h of the system with MI compared to MK can be explained by higher BET surface area (Tab. 1) with approximately the same particle size distribution (Fig. 1). An independent pozzolanic contribution can be excluded for MI at this time. The ion solubility and thus the chemical-pozzolanic contribution of MI is significantly lower than that of MK [7]. In total, the bound water of the investigated systems is in the range of the bound water of the Ref after 6 h. Thus, regardless of their chemical-mineralogical compositions or granulometric properties, the calcined clays significantly influence the solution equilibrium of cementitious systems and the early hydration kinetics within the first hours. The fraction of aluminate hydrate phases (H_{II}(140-400 °C)) increases with higher Al-solubility of the phyllosilicates. While for MI (Si/Al = 1.86 [7]) a water binding in stage II of 4.5 wt% was determined, it is 5.0 wt% for MK (Si/Al = 1.07 [7]). In accordance with the heat flow calorimetry, the CH content after

6 h for MK, MI and MM is clearly above the CH content of the reference mixture. This confirms an accelerated C_3S reaction for these systems. In the further reaction progress up to 48 h the differences become less obvious and the bound water is between 10.0 and 11.2 wt%. For Ref, MI and MK an approximately equal content of bound water can be detected, while for MM and CT it is 1 wt% lower. The CH content is significantly higher only for MK than in Ref. For MM and CT the CH contents are in the range of Ref, for MI it is even slightly lower. The evaluation of the pozzolanic reaction contribution in early hydration via the determined CH content seems difficult, since physical influences on the C_3S reaction overlap with the chemical-pozzolanic effects.

Fig. 4: Amount of bound water H (left) and the CH content (right) of the systems investigated after 6 and 48 h

4. Discussion

The investigations indicate for cements with addition of calcined clays that the early hydration in the first 48 h is chemically controlled by the available ions and the surface chemistry of the respective phyllosilicates. The physical influence seems to be caused less due to the particle size distribution of the calcined clays but more due of the outer and inner surfaces. Also for calcined clays with lower ion solubility (MM) high heat flow rates and hydration heat (comparable to those of highly reactive metakaolin) can be determined. The chemical-mineralogical influence of the calcined clays investigated can be represented via the measured bound water in H_I and H_{II}. After 48 h, there was a tendency for a higher amount of bound water in H_{II} due to preferred ettringite formation. The AFm-Hc formation occurs for the phyllosilicates MK, MI, MM already after 12 to 14 h and thus significantly earlier than in the Ref (42 h). Differences between the individual phyllosilicates cannot be figured out with the selected methods. The investigations shown here do not allow a separate consideration of the effects of chemical-pozzolanic reaction and physical effects. Rather, it can be stated that the described effect and influence on early hydration by the granulometry of SCM must be extended by

considering the very special surface properties of phyllosilicates and by taking into account a chemical contribution from the aluminate reaction. A special role is attributed to metamuscovite, which has a clear influence on the heat flow and the dissolution of the sulfate carrier despite its low ion solubility, coarse particle size distribution and low BET surface area. These initial results indicate that effects of water adsorption behavior should be considered in addition.

5. Reference

1. Thienel, K.-C. and N. Beuntner, *Calcinierte Tone und ihr Potenzial für die moderne Betontechnologie*, in *14. Symposium Baustoffe und Bauwerkserhaltung KIT - Betone der Zukunft - Herausforderungen und Chancen*, U. Nolting, et al., Editors. 2018, KIT Scientific Publishing: Karlsruhe. p. 37-48.

2. Danner, T., T. Ostnor, and H. Justnes, *Calcined Marl as a Pozzolan for Sustainable Development of the Cement and Concrete Industry*, in *ACI SP 289 - 12th International Conference on Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues*, T.C. Holland, P.R. Gupta, and V.M. Malhotra, Editors. 2012, Sheridan Books: Prag. p. 357-368.

3. Beuntner, N., *Zur Eignung und Wirkungsweise calcinierter Tone als reaktive Bindemittelkomponente in Zement*, in *Fakultät für Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften*. 2017, Universität der Bundeswehr München: Neubiberg.

4. Lothenbach, B., K. Scrivener, and R.D. Hooton, *Supplementary cementitious materials.* Cement and Concrete Research, 2011. **41**(12): p. 1244-1256.

5. Cyr, M., P. Lawrence, and E. Ringot, *Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength.* Cement and Concrete Research, 2006. **36**(2): p. 264-277.

6. Beuntner, N. and K.-C. Thienel, *Solubility and kinetics of calcined clay: study of interaction by pore solution*, in *2nd International Conference on the Chemistry of Construction Materials (ICCCM 2016)*, J. Plank, L. Lei, and T. Echt, Editors. 2016, Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.: Munich, Germany. p. 157-160.

7. Scherb, S., N. Beuntner, and K.-C. Thienel, *Reaction kinetics of the basic clays present in natural mixed clays*, in *Calcined Clays for Sustainable Concrete - Proccedings of the 2nd International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete*, F. Martirena, A. Favier, and K. Scrivener, Editors. 2018, Springer Nature: La Havanna, Cuba. p. 427-433.

8. Beuntner, N., *Leistungsfähigkeit großtechnisch calcinierter Tone und deren Wirksamkeit in zementären Systemen*, in *Innovationen in Beton - 1. DAfStb-Jahrestagung mit 54. Forschungskolloquium*, R. Breitenbücher and P. Mark, Editors. 2013, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton: Bochum. p. 239-244.

9. DIN ISO 9277, *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren (Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption using the BET method)*. 2003, Beuth-Verlag: Berlin. p. 19.

10. DIN EN 196-3, *Prüfverfahren für Zement - Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit*. 2009.

11. DIN 18132, *Bestimmung des Wasseraufnahmevermögenes*. 2012, Beuth-Verlag.

12. ISO 13320, *Particle size analysis - Laser diffraction methods*. 2009. p. 51.

13. Marsh, B.K. and R.L. Day, *Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes.* Cement and Concrete Research, 1988. **18**(2): p. 301-310.

14. Hesse, C., F. Goetz-Neunhoeffer, and J. Neubauer, *A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions.* Cement and Concrete Research, 2011. **41**(1): p. 123-128.

15. Antoni, M., et al., *Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone.* Cement and Concrete Research, 2012. **42**(12): p. 1579-1589.

Authors

Dipl. Min. Sebastian Scherb
Bundeswehr University Munich
Institute for Construction Materials
Werner-Heisenberg-Weg 39
85579 Neubiberg, Germany
sebastian.scherb@unibw.de

Dr.-Ing. Nancy Beuntner
Bundeswehr University Munich
Institute for Construction Materials
Werner-Heisenberg-Weg 39
85579 Neubiberg, Germany
nancy.beuntner@unibw.de

Dr. rer. nat. Mathias Köberl
Bundeswehr University Munich
Institute for Construction Materials
Werner-Heisenberg-Weg 39
85579 Neubiberg, Germany
mathias.koeberl@unibw.de

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl-Christian Thienel
Bundeswehr University Munich,
Institute for Construction Materials
Werner-Heisenberg-Weg 39
85579 Neubiberg, Germany
christian.thienel@unibw.de

Binde, J., Ahlers, U., Stephan, D.

C-S-H-Keime zur Erhöhung der Frühfestigkeit flugaschehaltiger Zemente

1. Einleitung

Flugaschen finden als Nebenprodukt der Strom- und Wärmeerzeugung insbesondere als Betonzusatzstoff und als Hauptbestandteil bei der Herstellung von flugaschehaltigen Zementen Verwendung. Trotz ihrer technischen Vorteile ist ihre Einsatzfähigkeit im Beton speziell aufgrund geringerer Frühfestigkeitsentwicklung beschränkt, was einerseits auf die geringeren Portlandzementklinkeranteile und andererseits auf die spät einsetzende puzzolanische Reaktion der Flugaschen zurückzuführen ist.

Untersuchungen von Flugaschen zur Reaktivität oder Aktivierung zeigen, dass diese von mehreren Faktoren abhängig sind [1, 2, 3]. Den größten Einfluss auf die Reaktivität von Flugaschen haben die Korngrößenverteilung, die spezifische Oberfläche und die chemisch-mineralogische Zusammensetzung [4, 5, 6, 7]. Nach [Sakai, E.; S. Miyahara, S.; et al.] hängt die Reaktivität von Flugaschen ab von deren Glasgehalt und Löslichkeit. Um die auftretende Frühfestigkeitsproblematik bei Einsatz von Flugasche im Zement zu lösen, gibt es mehrere Forschungskonzepte. Es gibt Ansätze, die Flugaschen feiner zu mahlen, um deren reaktive Partikeloberfläche und den Verbrauch von Calciumhydroxid bei der puzzolanischen Reaktion zu erhöhen. Die Mahlung der Flugaschen benötigt weitere Energie, was den Einsparungseffekt durch den geringeren Portlandzement-klinkeranteil zumindest teilweise aufhebt. Außerdem löst das Aufmahlen von Flugaschen nicht die Frühfestigkeitsproblematik [9]. Eine weitere Möglichkeit zur Aktivierung von Flugasche ist die Erhöhung der Temperatur beim Abbindeprozess, allerdings ist die Wärmebehandlung nur auf Betonfertigteile beschränkt.

Die chemische Aktivierung von Flugaschen ist nach [1, 5, 10] die wirkungsvollste sowie ökonomischste Aktivierungsvariante. Sie schließt unterschiedliche Forschungsansätze ein, wobei z.B. durch Zugabe von Alkalisulfaten die Alkalität der Porenlösung erhöht wird, um das Flugascheglas aufzulösen und dieses zu aktivieren [11]. Eine weitere Möglichkeit, die Aktivität von Flugasche zu erhöhen, ist die Zugabe von Alkalihydroxiden [12]. Weiterhin wurde die Wirkungsweise von Flugasche mit organischen Additiven, wie zum Beispiel Alkanolamine oder Zitronensäure, untersucht [13]. Die Ergebnisse zeigen, dass aufgrund zahlreicher Faktoren bislang kein in der Praxis realisierbarer Lösungs-ansatz verfügbar ist. Die chemische Aktivierung von Flugasche ist nur bei konkreten und gleichbleibenden Randbedingungen wirkungsvoll. Ändert sich die Konzentration einer Bindemittelkomponente, so verändert sich der Wirkungsgrad des Aktivators. Diese Abweichungen bedeuten einen Mehraufwand an Bindemitteluntersuchungen und sind wirtschaftlich und technisch ein Hindernis. Vielversprechend ist der Einsatz von Erhärtungsbeschleunigern als sogenanntes Keimsubstrat. Diese Betonzusatzmittel sind synthetisch hergestellte Nanopartikel, die den zeitintensiven Prozess der natürlichen ersten Keimbildung überspringen. Dabei kommt es unmittelbar zum Keimwachstum an den künstlich zugeführten Keimen [14, 15, 16, 17, 18, 19]. Der Einsatz von Erhärtungs-beschleunigern stellt einen qualitativ neuen Ansatz zur Aktivierung von Flugaschen dar. Es wurde untersucht, welche Vorteile keimbasierte Erhärtungsbeschleuniger gegenüber konventionellen Erhärtungsbeschleunigern bei flugaschehaltigen Bindemittelsystemen bieten.

2. Versuchsdurchführung

Bei den Untersuchungen wurden vier flüssige marktverfügbare Erhärtungsbeschleuniger auf deren Wirksamkeit in Bezug auf flugaschehaltige Bindemittelsysteme analysiert.

2.1 Materialien

Für alle Versuche wurde ein CEM I 42,5 N (SCHWENK Zement KG, Karlstadt) sowie eine nach DIN EN 206 und DIN 1045-1 bauaufsichtlich zugelassene Flugasche EFA-Füller HP (BauMineral GmbH, Herten) verwendet, wobei der Portlandzement schrittweise durch die Flugasche substituiert wurde. Die Erhärtungsbeschleuniger wurden an drei flugaschehaltigen Bindemittelsystemen mit 20, 30 und 40 M.-% Flugascheanteil analysiert. Dabei wurde für alle Untersuchungen vollentsalztes Wasser mit einem Wasser / Bindemittel-Wert (w / b-Wert) von 0,5 eingesetzt. Es wurden zwei Erhärtungsbeschleuniger auf Basis von mineralischen Salzen (Typ C und D) und zwei Erhärtungsbeschleuniger auf Basis von Kristallkeimen (Typ A und B) untersucht. Die variierenden Dosierempfehlungen (Feststoffanteil) sowie ein möglicher Wassergehalt der Dispersionen wurde für die Vergleichbarkeit der Erhärtungsbeschleuniger berücksichtigt und lag zwischen 2,0 und 5,0 M.-% bezogen auf den Zementgehalt. Weiterhin wurde für die einzelnen Zusatzmittel die optimale Dosierung bei variierendem Flugaschegehalt ermittelt.

2.2 Versuchsbeschreibung

Um den Wirkungsgrad der Erhärtungsbeschleuniger zu ermitteln, wurden Untersuchungen zu den Reaktionswärmeflüssen, den Erstarrungszeiten sowie den Druck- und Biegezugfestigkeiten der einzelnen Mischungen durchgeführt. Der Reaktionswärmefluss wurde bei 20°C mit Quarzsand als Referenzprobe in einem isothermen Wärmeflusskalorimeter (MC-CAL / 100P, C3 Prozess- und Analysentechnik GmbH) bestimmt. Dabei wurden 10 g Zement oder eine Mischung aus Flugasche und Zement mit 5 g vollentsalztem Wasser sowie einem Erhärtungsbeschleuniger (Direktzugabe) in einem Vortextmischer (Reax control, Heidolph Instruments GmbH & CO. KG) bei 2.500 U/min für 1 Minute gemischt. Der Probenbehälter wurde unmittelbar in das Kalorimeter überführt und jede Mischung als Doppelbestimmung messtechnisch 72 Stunden verfolgt. Das Erstarrungsverhalten der Mischungen wurde mit einem Vicat-Gerät nach DIN EN 480-2 und DIN EN 196-3 untersucht. Dazu wurden Normsteife-Einzelproben mit und ohne Erhärtungsbeschleuniger angefertigt und untersucht. Die Bestimmung der Druck- und Biegezugfestigkeiten erfolgte nach DIN EN 196-1. Die Prismen von 40 x 40 x 160 mm Kantenlänge lagerten nach ihrer Herstellung für 24 Stunden bei 20°C und 90 % relativer Luftfeuchte in einem klimatisierten Feuchtraum. Anschließend wurden sie entformt und bis zu ihrer jeweiligen Prüfung im temperierten Wasserbad bei 20°C aufbewahrt. Für die Beurteilung der Festigkeitsentwicklungen der einzelnen Mischungen wurden die Druck- und Biegezugfestigkeiten nach 1, 2, 7 und 28 Tagen ermittelt.

3. Ergebnisse und Diskussion

Bei Untersuchungen der optimalen Dosiermengen der unterschiedlichen Erhärtungsbeschleuniger bei gleichzeitigem Einsatz von Flugasche wurden die Zusatzmittelkonzentrationen schrittweise nach Herstellerempfehlung erhöht. Dabei zeigten die Erhärtungsbeschleuniger auf Basis von mineralischen Salzen bei einer Steigerung der Stoffkonzentration um den Faktor 2,5 eine deutliche Verkürzung der dormanten Periode sowie eine Erhöhung der Akzelerationsperiode. Eine weitere Steigerung der Zusatzmittelkonzentration führt hingegen zu einer Stagnation oder sogar zu einer Verringerung der Gesamthydratationswärme. Bei den Erhärtungs-

beschleunigern auf Basis von Kristallkeimen führt eine Steigerung der Stoffkonzentration oberhalb der Herstellerangaben zu keinen signifikanten Veränderungen bei der Hydratation. Für die vergleichenden Untersuchungen der flugaschehaltigen Bindemittelsysteme wurde die Dosierung aller Zusatzmittel auf 5,0 M.-% bezogen auf den Gesamtbindemittelgehalt (Zement und Flugasche) festgelegt.

Abb. 1: Isotherme Wärmefluss-kalorimetrie, CEM I 42,5 N substituiert mit 20, 30 und 40 M.-% Flugasche und den keimbasierten Typ A und B sowie den salzbasierten Typ C und D Erhärtungs-beschleunigern

Bei den Mischungen mit 20, 30 und 40 M.-% Substitutionsgrad lässt sich in Abb. 1 eine deutliche Erhöhung der dormanten Periode bei keimbasierten Erhärtungs-beschleunigern Typ A und B feststellen. In der Akzelerationsperiode ist eine zeitliche Verschiebung sowie eine starke Erhöhung des Wärmeflussmaximums zu verzeichnen, was auf einen höheren Reaktionsumsatz von C_3S schließen lässt. Durch Erhöhung des Substitutionsgrades an Flugasche verringert sich das Wärmeflussmaximum, und es bildet sich eine verstärkte Schulter in der Decelerationsperiode. Es ist anzunehmen, dass die Flugasche größeren Einfluss auf die Reaktion des C_3A nimmt und somit die Verschiebung verursacht. Die leichten Differenzen im Ablauf der Hydratation zwischen Typ A und B sind vermutlich auf die Partikelgröße und deren spezifische Oberfläche rückzuführen. Bei den salzbasierten Erhärtungsbeschleunigern Typ C und D sind hingegen unterschiedliche Verhaltensweisen beim Ablauf der Hydratation zu

dokumentieren. Typ C hat mit steigendem Flugascheanteil eine verzögernde Wirkung auf die dormante Periode. Es bildet sich ein starker Peak in der Decelerationsperiode, welcher vermutlich wiederum auf die Reaktion von Flugasche und C_3A rückzuführen ist. Weiterhin ist eine zeitliche Verschiebung dieses Hydratationsverlaufs bei steigendem Flugascheanteil zu verzeichnen. Der Erhärtungsbeschleuniger Typ D zeigt eine starke Erhöhung der dormanten Periode, weiterhin ist in der Akzelerationsperiode eine Verringerung des Wärmeflussmaximums bei steigendem Flugaschegehalt zu verzeichnen. Dieser liegt noch unterhalb der Referenzmischung.

Abb. 2: Gesamtreaktionswärmefluss, CEM I 42,5 N substituiert mit 20, 30 und 40 M.-% Flugasche und den keimbasierten Typ A und B sowie den salzbasierten Typ C und D Erhärtungsbeschleunigern

Die in Abb. 2 dargestellten Gesamtreaktionswärmeverläufe zeigen den deutlichen Einfluss keimbasierter Erhärtungsbeschleuniger. Der starke Anstieg durch den höheren Reaktionsumsatz von C_3S und die daraus resultierende Verschiebung bleiben über den untersuchten Zeitraum bestehen. Der Erhärtungsbeschleuniger Typ C erfährt eine größere Steigung in der Decelerationsperiode durch die Reaktion des C_3A, welche sich bei steigendem Flugascheanteil zeitlich verschiebt und die Gesamtwärmefreisetzung beeinflusst. Typ D zeigt hingegen keine signifikanten Unterschiede zur Referenzmischung.

Weiterhin wurden Untersuchungen zu den Erstarrungszeiten der einzelnen Mischungen mit Erhärtungsbeschleunigern durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt.

Abb. 3: Erstarrungszeiten, CEM I 42,5 N substituiert mit 20, 30 und 40 M.-% Flugasche und den keimbasierten Typ A und B sowie den salzbasierten Typ C und D Erhärtungsbeschleunigern

Bei der Betrachtung der Erstarrungszeiten kann man bei den keimbasierten sowie bei den salzbasierten Erhärtungsbeschleunigern eine frühere Erstarrung sowie eine früher einsetzende Erhärtung feststellen. Weiterhin konnte eine zeitliche Verschiebung der Erstarrungszeiten bei steigendem Flugascheanteil dokumentiert werden. Bei dem Vergleich der gemessenen Hydrationswärmeverläufe mit den nach Vicat gemessenen Erstarrungszeiten lässt sich eine Korrelation feststellen. Die zeitliche Verschiebung der dormanten Periode sowie die Erhöhung des Peaks in der Akzelerationsperiode lassen auf eine Verkürzung der Erstarrungszeiten schließen. Weiterhin zeigen die kalorimetrisch ermittelten Werte der Erhärtungsbeschleuniger Typ C und D abweichende Merkmale zu den gemessenen Erstarrungszeiten. Diese Zusatzmittel zeigten bei einer Substitution mit 40 M.-% Flugasche nur noch minimale Abweichungen zu der Referenzmischung. Ein Zusammenhang zwischen den Messdaten der Kalorimetrie und den Werten nach Vicat konnte bisher für die salzbasierten Erhärtungsbeschleuniger nicht hergestellt werden. Die Verkürzung der Erstarrungszeiten lässt auf eine gute Ausbildung der Matrix schließen sowie eine Steigerung der Frühfestigkeitsentwicklung. In Abb. 4 sind die Ergebnisse der Druckfestigkeitsuntersuchungen grafisch dargestellt. Darin ist eine gute Frühfestigkeitszunahme durch die Erhärtungsbeschleuniger nach 24 Stunden zu verzeichnen. Im weiteren Verlauf der Erhärtung ist jedoch keine erhöhte Festigkeitssteigerung im Vergleich zur Referenzmischung mehr messbar. Lediglich Typ C erhöht weiterhin die Druckfestigkeiten bis zum Alter von 28 Tagen.

Abb. 4: Druckfestigkeiten, CEM I 42,5 N substituiert mit 20, 30 und 40 M.-% Flugasche und den keimbasierten Typ A und B sowie den salzbasierten Typ C und D Erhärtungsbeschleunigern

4. Zusammenfassung

Die derzeit verfügbaren Erhärtungsbeschleuniger sind überwiegend für CEM I-Systeme ausgelegt und bewirken offensichtlich nur eine schnelle Reaktion der Klinkerkomponenten. Die Flugascheanteile im Bindemittelsystem werden durch diese Zusatzmittel nur ganz gering oder gar nicht aktiviert. Durch Einsatz von Erhärtungsbeschleunigern besteht aber die Möglichkeit, Energie einzusparen und widerstandsfähigere Betone gegenüber aggressiven Medien herzustellen. Weiterhin ist eine wirtschaftliche Produktion möglich, da Taktzeiten im Betonfertigteilwerk bzw. Ausschalfristen verkürzt werden können bei gleichzeitiger Verbesserung der Verarbeitbarkeit und der Oberflächengüte, wie auch höherer Dauerhaftigkeit im Vergleich zu üblichen Betonen. Daher kann die Verwendung von Erhärtungsbeschleunigern zur Erhöhung der Frühfestigkeit bei flugaschehaltigen Zementsystemen zu neuen Anwendungsfeldern führen.

Literatur

[1] Schulze, Simone Elisabeth. Zur Reaktivität von Steinkohlenflugaschen und ihrer Rolle bei der Hydratation flugaschehaltiger Zemente. Herausgeber: Verein Deutscher Zementwerke e.V. Bde. Schriftenreihe der Zementindustrie, Heft 81. Düsseldorf: Verlag Bau+Technik GmbH, 2014.

[2] Verein Deutscher Zementwerke e.V. Verbesserung der Leistungsfähigkeit flugaschehaltiger Bindemittel durch Untersuchung und Steuerung des Reaktionsverhaltens von Steinkohlenflugasche in Abhängigkeit von der Flugaschezusammensetzung. Vorhaben: Nr. 16206. Düsseldorf, 2011.

[3] Walker, R., und S. Pavìa. „Physical properties and reactivity of pozzolans, and their influence on the properties of lime–pozzolan pastes." Materials and Structures, Nr. 44 (2011): 1139-1150.

[4] Bouzoubaâ, N., M.H. Zhang, A. Bilodeau, und V.M. Malhotra. „Laboratory-produced high-volume fly ash blended cements: physical properties and compressive strength of mortars." Cement and Concrete Research, 1998: 1555-1569.

[5] Hüttl, Roland. Der Wirkungsmechanismus von Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff. Dissertation, Berlin: Technische Universität Berlin, 2000.

[6] Palm, Sebastian. Optimierung der Raumausfüllung und der Komponentenverteilung von Multikompositzementen. Dissertation, Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften, Clausthal-Zellerfeld: Technischen Universität Clausthal, 2009.

[7] VGB PowerTech e.V. Vermeidung einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Beton durch den Einsatz von Flugasche. Abschlussbericht , Forschungsinstitut der Zementindustrie (FIZ), Essen: VGB PowerTech e.V., 2007.

[8] Sakai, E., S. Miyahara, S. Ohsawa, S. Lee, und M. Daimon. „Hydration of fly ash cement." Cement and Concrete Research, Nr. 35 (2005): 1135-1140.

[9] Deutsche Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb). Beurteilung der Wirksamkeit von Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff. Schriftenreihe des DAfStb, Heft 434, Berlin: Beuth Verlag, 1993.

[10] Shi, C., und R.L. Day. „Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans." Cement and Concrete Research, Nr. 31 (2001): 813-818.

[11] Lee, C., H. Lee, und K. Lee. „Strength and microstructural characteristics of chemically activated fly ash–cement systems." Cement and Concrete Research, Nr. 33 (2003): 425-431.

[12] Palomo, À., S. Alonso, A. Fernàndez-Jimènez, I. Sobrados, und J. Sanz. „Alkaline Activation of Fly Ashes: NMR Study of the Reaction Products." Journal of the American Ceramic Society, Nr. 87 (2004): 1141-1145.

[13] Göbel, Manuel. Beeinflussung der Glaslösungsmechanismen und der puzzolanischen Aktivität von Flugaschen durch organische Additive. Dissertation, München: Technischen Universität München, 2015.

[14] Jiang, Ling-fei, und Xiang-ming Kong. „Influences of nano-sized C-S-H particles on cement hydration of OPC in the presence of fly ash or polycarboxylate superplasticizer." 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC Peking 2015), 2015.

[15] Land, G., und D. Stephan. „Nucleation seeding in cementitious systems." 1st International Conference on the Chemistry of Construction Materials, 2013: 175-178.

[16] Land, G., und D. Stephan. „The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement." Journal of Materials Science, Nr. 47 (2012): 1011-1017.

[17] Ludwig, H.M., und D. Dressel. „Synthetische Calcium-Silikat-Hydrate in Fertigteilbetonen." BWI BetonWerk International, Nr. 5 (2011): 46-50.

[18] Thomas, J.J., H.M. Jennings, und J.J. Chen. „Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement.“ The Journal of Physical Chemistry 113 (11) (2009): 4327-4334.
[19] Land, Gerrit. Optimierung der Herstellung von C-S-H Keimen und deren Anwendung als Beschleuniger der Zementhydratation. Dissertation, Fakultät VI Planen Bauen Umwelt, Technische Universität Berlin, 2017.

Ansprechpartner

Jan Binde
jan.binde@hs-magdeburg.de

Prof. Dr.-Ing. Ulrike Ahlers
ulrike.ahlers@hs-magdeburg.de

Hochschule Magdeburg-Stendal
Fachgebiet Baustoffkunde
Breitscheidstraße 2

39104 Magdeburg

Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Stephan
stephan@tu-berlin.de

Technische Universität Berlin
Fachgebiet Baustoffe und Bauchemie
Gustav-Meyer-Allee 25

13355 Berlin

Gerd Bolte, Maciej Zajac, Mohsen Ben Haha
HeidelbergCement AG, Technology Center Global R&D, Oberklamweg 2-4, 69181 Leimen, Germany

Production optimization of composite cements with low environmental footprint

1. Introduction

Various strategies are applied in order to reduce the green-house gas-emissions, such as optimizing the process of clinker production, the use of alternative fuel and the partial substitution of the clinker in composite cements by the so-called supplementary cementitious materials (SCM). Currently, the most suitable SCMs from the available materials are semi-hydraulic or pozzolanic materials such as granulated blast-furnace slags (herein "slag") and fly ashes from coal combustion process [1]. Application of, limestone, is limited because of its little contribution on the performance [2]. Ternary systems (herein "composite cement") simultaneously containing more than one SCM besides Portland cement clinker contribute to the reduction of CO_2 emissions due to further decrease of the clinker content. Recent research work on quaternary systems revealed that use of slag and fly ash in combination with limestone may lead to the further increase of the cement clinker replacement ratio [3] [4].
The main processes taking place during the hydration of Portland cements (OPC) are well understood. In contrast, the hydration of composite cements are more complicated. As both, part of the Portland cement and the added SCMs react simultaneously. This leads to their interaction and thus influencing the reactivity of each other.
HeidelbergCement launched the research program aiming at the understanding of the parameters that allow maximizing the clinker replacement by slag and limestone while keeping adequate cement performances. Understanding the interactions between the reacting clinker, slag and limestone [4] [5] allowed the development and the optimization of production methods of the composite cements at a clinker replacement of up to 50%. These efforts have led to the establishment of the know-how allowing the optimization of the cement composition and properties. During the Endurcrete project (EU funded project Horizon 2020), the methods of optimization were used to produce composites cement with low environmental footprint for improved durability.
This contribution presents the optimization of the multicomponent cement for this purpose maximizing the cement performance evolution while minimizing its environmental impact.

2. The model

The modelling concept applied within this work involves several intermediate models. Results obtained at each calculation step constitute the input for the next step. The modelling concept includes

- an empirical model that describes the dissolution of the clinker phases coupled with a thermodynamic equilibrium model that assumes equilibrium between the solution and the hydrates
- the results are afterward transferred to an empirical model relating the porosity with the strength, the evolution of the compressive strength can be linked to the initial cement composition and time from mixing with water.

Additionally, the intermediate modelling results may be used as an indication and facilitate the explaining of the durability performance. The described approach is derived from the combination of different modeling approaches developed in previous investigations [3] [6] [7] [8].

The modelling of the compressive strength evolution as a function of the cement composition and time is based on the:

- Definition of the composition of the composite cement, including the composition of the clinker and supplementary cementitious materials. The composition of the materials used within these studies were similar to those investigated earlier [9] [4].
- Calculation of the kinetics of the dissolution of the reactive phases. The input was based on experimentally determined dissolution kinetics of clinker phases and slag, as reported in earlier studies [9] [4].
- Thermodynamic calculations using a consistent thermodynamic dataset, based on the GEMS software [10].
- Calculation of the compressive strength based on the predicted porosity; the relationship was fitted for the data presented in [11] and in [12].

3. Results of the modelling; compressive strength

The modelled total porosity is plotted in Figure 1. The lowest porosity is calculated for the systems rich in cement clinker and the slag. The positive effect of the calcite and alumina bearing phases [3] [4] is visible; the lowest porosity is registered for the samples characterized by about 5 wt.-% of limestone. The increase of the slag content to more than 30 wt.-% results in the increase of the porosity. The increase of the limestone content to more than about 5 wt.-% results always in porosity increase.

Figure 1: Calculated porosity at 28 days of hydration

The predicted compressive strength is shown in Figure 2 at three hydration times; 7, 28 and 180 days. The early compressive strength is dominated by the content of the clinker. The higher the clinker, the higher is the compressive strength. This observation is related to the kinetics of the reaction of the different materials. Thus, at the early times mainly reaction of the clinker contributes to the formation of the microstructure and resulting compressive strength. However, it is noticeable that already at that time

some small presence of limestone has a positive impact on the compressive strength according to the mechanisms described in [2] [3] [4].
At 28 days, the highest compressive strength is visible for the cements containing up to 30 wt.-% of slag. Further increase of the slag content results in a reduction of the compressive strength since the reaction degree of the slag at 28 days is not able to compensate for the dilution of the cement linker. However, at 180 days of hydration, the higher the slag content the higher the compressive strength.
For all investigated cements, the increase of the limestone content by more than ~ 10 wt.-% results in the decrease of the compressive strength [3] [6] [11]. Limestone contribution is only limited to the formed microstructure by interacting with alumina bearing phases [3] [6].

Figure 2: Predicted compressive strength at 7, 28 and 180 days of hydration

4. Experimental verification

4.1. Performance of the cement mortars

The cements were prepared in the laboratory by blending the cement components in a laboratory mixer. The experimental conditions were as well similar to the investigation used for the calibration of the modelling. Mortar bars were cast according to EN 196-1 procedure, at constant w/c of 0.50.The results of the strength measurements are re-plotted in Table 1 and Figure 3.
The tested cements are characterized by the clinker replacement ratio of 40 and 50 wt.-%, respectively, contain 20-40 wt.-% slag, 10 and 20 wt.-% of limestone. In order to prepare these cements, industrial CEM I 52.5R was mixed with the ground slag and ground limestone and calcium sulfate (anhydrite).

Table 1: Composition of the cements used for the mortar preparation (wt.-%), following the definitions of EN 197-1

	Clinker	**Slag**	**Limestone**	**SO_3**
60-20-20	60	20	20	3.0
60-30-10	60	30	10	3.0
50-30-20	50	30	20	3.0
50-40-10	50	40	10	3.0

Figure 3: Compressive strength according EN196-1

At early hydration times the slag and limestone mostly dilutes the cement clinker and the strength decreases with increased Portland cement clinker substitution. Improvement of the strength is noticeable for the low limestone contents. As hydration time progresses, the contribution of the slag increases.
This comparison confirms that adopted modelling approach can correctly account for the interactions in the reacting multicomponent cement, microstructure features and consequently, it correctly predicts the compressive strength evolution.
While the measurements data are collected for limited range of the composition, the modelling tools provide significantly higher resolution and are hence capable to precisely find the optimal compositions.
The beneficial effect of increasing the fineness of ground slag on early compressive strength, is less pronounced as compared to the effect of a finely ground ordinary Portland cement fraction. Therefore a few mixtures were tested with increasing amount of fine clinker particles. The tested cements are characterized by a clinker replacement ratio of 50 wt.-%, and contain 40 wt.-% slag and 10 wt.-% of limestone. In order to prepare these cements, the ground slag and ground limestone were mixed with

industrial CEM I 42.5R and industrial CEM I 52.5R respectively and additional calcium sulfate (anhydrite).

Table 2: Composition of the cements used for the mortar preparation (wt.-%), following the definitions of EN 197-1

	CEM I 52.5R (5400 cm²/g)	CEM I 42.5R (3900 cm²/g)	Slag	Limestone	SO_3
D 55/45	27.5	22.5	40	10	2.8
D 70/30	35.0	15.0	40	10	2.8
D 85/15	42.5	7.5	40	10	2.8
D 100/0	50.0	0.0	40	10	2.8

Figure 4: Compressive strength according EN196-1

4.2. Performance of the optimal cement compositions in concrete

In order to verify the performance of the composite cements, the laboratory composite cements were tested in concretes. The tested cements are characterized by the clinker replacement ratio of 40 and 50 wt.-%, respectively, and contain 10 wt.-% of limestone. In order to prepare these cements, industrial CEM I 52.5R was mixed with the separately ground slag, limestone and calcium sulfate. Additionally, commercially produced reference composite cements, which are well established on the European market, were investigated (e.g. for Germany [13] these are CEM II/A-S and CEM II/A-LL and CEM III/A). The composition of the tested cements is given in Table 1. The target strength class of the cement was 42.5 according EN 197-1 norm.

Table 1: Composition of the cements used for the concrete preparation (wt.-%), following the definitions of EN 197-1

	Cement clinker	slag	limestone	SO_3
LabCEM1	60	30	10	2.9
LabCEM2	50	40	10	2.9
CEM II/A-S 42.5R	82	18	-	3.0
CEM II/A-LL 42.5R	82	-	18	3.2
CEM III/A 42.5N	60	40	-	2.8

The following concrete performances were tested: evolution of the compressive strength, carbonation resistance, resistance of the concrete to the chloride attack and freeze-thaw resistance.

Figure 5: Concrete (Cement 320 kg/m³, w/c 0.50) strength evolution and carbonation rates. The dashed line shows the results for concrete based on CEM I 52.5R cement, used for the preparation of the LabCem's.

The compressive strength evolution of the concrete is given in Figure 5. The compressive strength of the two investigated laboratory made cements is similar to the currently commercially available CEM II/A-S and CEM III/A of the same strength class. However the strength is initially lower when compared to the cement CEM II/A-LL. At 90 days from mixing with water, all the cements are characterized by the same compressive strength.
The carbonation rates are presented in Figure 5-right. The rates are inversely proportional to the clinker content of the cements. The carbonation rates of optimized composite cements are comparable to the commercial CEM III/A and higher than CEM I and CEM II cements.
The resistance of the concretes to the freeze-thaw with and without de-icing salt was examined. The results of the scaling are plotted in Figure 6. The concrete samples based on the cement containing slag are characterized by the similar performance. The scaling during the CIF test was significantly below the limit of 1000 g/m^2 after 56 freeze-thaw cycles as given in [14]. The resistance of the concretes to the freeze-thaw with de-icing salt was tested according to CDF (capillary suction, de-icing agent and freeze thaw) test. The results are shown in Figure 6. All the tested concretes are characterized by a lower scaling than 1500 g/m^2 after 28 freeze-thaw cycling as required by [15].

Figure 6: Evolution of the scaled material during the freeze-thaw testing (CF) and the freeze-thaw testing with de-icing agent (CDF). The read lines gives the limits for the exposure resistance classes. The dashed line shows the results for concrete based on CEM I 52.5R cement used for the preparation of the LabCem's.

The presented results agree well with the available literature data. Generally, the freeze-thaw performance of the cement containing slag is similar or inferior when compared to the neat Portland cements (CEM I) [16]. Limestone, when used at the higher replacement ratio, has a negative impact on the resistance to freeze-thaw cycles. These differences can be well explained with the help of the modelling results shown in [5].

The replacement of the cement clinker by the slag results in a reduction of the portlandite content and the increase of the C-S-H. Therefore, in the case of the slag this is the C-S-H phase that is more prone to carbonation, resulting in the shrinkage and opening of the microstructure [18]. In the case of OPC, the portlandite is the main carbonating phase which results in the increase of the solid volume and decrease of the porosity. For the lower limestone dosages, it has no pronounced impact and the cements with limestone generally fulfil the requirements [5] [17].

The results of rapid chloride migration tests are shown in Figure 7. The penetration of chloride into the mortars is lower for the cements containing slag, when compared to the limestone cement and lower or similar to the CEM I. In general, the slag is improving the resistance of the cement mortars and concretes to the chloride migration because of the finer porosity, the higher chloride binding; both related to the increase of the C-S-H. It also increases capacity to chemical binding because of the formation of the Friedel salt [19]. Thermodynamic modelling reveals that in the investigated composition range, the mechanism related to the cement densification and physical adsorption is dominating since the AFm phase content is similar for a given limestone content.

Figure 7: Rapid chloride migration coefficient determined at 28 days. Additionally the chloride migration coefficient is given for the same CEM I 52.5R.

Overall the investigation of the mortars and concretes performance reveal that the LabCEM1 and LabCEM2 are characterized by performance which is in many cases lower that the CEM I used for the production of these cements. However, their performance is comparable or superior to the cements currently available in market such as CEM II/A-S and CEM III/A, which are of the same strength class. Compared to these cements, the optimized cements offer a significant improvement of the effective global warming potential.

5. Conclusions

Recent research work revealed that use of slag in combination with limestone may lead to the further increase of the clinker replacement ratio while keeping the slag content constant.
The present contribution demonstrates an optimization tool for composition of multi-component cement enabling minimizing the clinker content while maximizing the performance of the cement.
The impact of the initial cement composition on the phase assemblage and resulting porosity was investigated by means of the thermodynamic modelling supporting by the hydration kinetics models. The approach used accounted for the specific interactions among the clinker, slag and limestone. Knowledge of the microstructure features in the investigate systems enabled the prediction of the compressive strength at different hydration times. The modelling predictions were verified by the testing of laboratory cements by means of method provided by the existing standards. The general agreement between predictions and measured performance evolution had confirmed the accuracy of the developed models as well as of the general concept of the composite cement optimization. This revealed that composite cements characterized by the approximatively 50 wt.-% of cement clinker, 40 wt.-% of slag and 10 wt.-% of limestone are characterized by the appreciable performance.
Since the prediction of the durability performance is not possible, this was tested. This investigation showed that the optimized cements despite the lower clinker factor are characterized by durability performance comparable or superior to the commercial

composite cements. The modelling results further provided valuable insights into the underlying phenomena that helped to analyze the experimental observations related to the concrete performance parameters.
It is important to note that the developed model is flexible with respect to the cement composition and its kinetics of the hydration. Any composition of Portland composite cements of known hydration kinetics can be modelled and the performance predicted.

1. Literature

[1] B. Lothenbach, K. Scrivener, and R. D. Hooton, "Supplementary cementitious materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1244–1256, 2011.

[2] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, and K. Scrivener, "Influence of limestone on the hydration of Portland cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 6, pp. 848–860, Jun. 2008.

[3] K. De Weerdt, M. B. Haha, G. Le Saout, K. O. Kjellsen, H. Justnes, and B. Lothenbach, "Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 3, pp. 279–291, Mar. 2011.

[4] S. Adu-Amankwah, M. Zajac, C. Stabler, B. Lothenbach, and L. Black, "Influence of limestone on the hydration of ternary slag cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 100, pp. 96–109, Oct. 2017.

[5] G. Bolte and M. Zajac, "Limestone requirements for high-limestone cements," *ZKG Int.*, vol. 69, no. 4, pp. 54–60, 2016.

[6] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, and K. Scrivener, "Influence of limestone on the hydration of Portland cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 6, pp. 848–860, Jun. 2008.

[7] B. Lothenbach and F. Winnefeld, "Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 2, pp. 209–226, Feb. 2006.

[8] J. Skocek, M. Zajac, C. Stabler, and M. Ben Haha, "Predictive modelling of hydration and mechanical performance of low Ca composite cements: Possibilities and limitations from industrial perspective," *Cem. Concr. Res.*, vol. 100, pp. 68–83, Oct. 2017.

[9] M. Whittaker, M. Zajac, M. Ben Haha, F. Bullerjahn, and L. Black, "The role of the alumina content of slag, plus the presence of additional sulfate on the hydration and microstructure of Portland cement-slag blends," *Cem. Concr. Res.*, vol. 66, pp. 91–101, Dec. 2014.

[10] D. Damidot, B. Lothenbach, D. Herfort, and F. P. Glasser, "Thermodynamics and cement science," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 7, pp. 679–695, Jul. 2011.

[11] M. Zajac, J. Skocek, S. Adu-Amankwah, L. Black, and M. Ben Haha, "Impact of microstructure on the performance of composite cements: why higher total porosity can result in higher strength," *Submited Cem. Concr. Compos.*

[12] M. Zajac and M. Ben Haha, "Experimental investigation and modeling of hydration and performance evolution of fly ash cement," *Mater. Struct.*, vol. 47, no. 7, pp. 1259–1269, Jul. 2014.

[13] VDZ-Publikation, "Zementindustrie im Überblick 2017." [Online]. Available: https://www.vdz-online.de/publikationen/zementindustrie-im-ueberblick/. [Accessed: 01-Dec-2017].

[14] B. für Wasserbau, *BAW-Merkblatt: Frostprüfung von Beton*. Karlsruhe, 2012.

[15] M. J. Setzer and R. Auberg, "Freeze-thaw and deicing salt resistance of concrete testing by the CDF method CDF resistance limit and evaluation of precision," *Mater. Struct.*, vol. 28, no. 1, pp. 16–31, 1995.

[16] P. Utgenannt and P.-E. Petersson, "Frost Resistance of Concrete Containing Secondary Cementitious Materials . Experience from Field and Laboratory Investigations." .

[17] S. Palm, T. Proske, M. Rezvani, S. Hainer, C. Müller, and C.-A. Graubner, "Cements with a high limestone content – Mechanical properties, durability and ecological characteristics of the concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 119, pp. 308–318, Aug. 2016.

[18] J. J. Chen, J. J. Thomas, and H. M. Jennings, "Decalcification shrinkage of cement paste," *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 5, pp. 801–809, May 2006.

[19] R. Luo, Y. Cai, C. Wang, and X. Huang, "Study of chloride binding and diffusion in GGBS concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 1, pp. 1–7, 2003.

IBAUSIL
12-14 September 2018
Bauhaus-Universität Weimar

Paper Number 12_04

Optimization of limestone addition in Portland cement

Yosra Briki, Karen Scrivener
Laboratory of Construction Materials, EPFL, 1015 Lausanne, Switzerland

Mohsen Ben Haha
Heidelberg Technology Center GmbH, Rohrbacher Str.95, 69181 Leimen, Germany

ABSTRACT

The most promising approach to reduce CO_2 emissions related to the cement production is to blend clinker with substitution materials often referred to as supplementary cementitious materials (SCMs). The goal of this study is to decrease the clinker content to 40% or less. To reach such low clinker content, a combination of fly ash or slag or calcined clay with limestone will be used. On the other hand, the decrease of the clinker content leads to lower strength development than OPC, notably at early age.
For this purpose, the impact of limestone is first investigated in binary blends with a substitution level of 20%. Since particle size distribution affects strongly the mechanical properties such as compressive strength, a study was carried out using two different size distributions: fine limestone ($D_{v,50}$ of 1µm) and 20% of coarse limestone ($D_{v,50}$ of 130µm). The goal of this investigation is to optimize the limestone size distribution and fineness in order to optimize early age strength.
Results showed that when adding 20% of fine limestone, compressive strength was promoted to be close to OPC up to 7 days. Coarse limestone-added cement showed the lowest strength development at all ages. These observations were in agreement with the heat release. Regarding the rheological properties, the workability of the system with fine particles of limestone was as good as the OPC. Combining fine and coarse limestone is the second goal of this study. The idea is that with the decrease of the fine limestone fraction, the enhancement of clinker hydration might be less significant, but the whole packing of the system could be improved.

Investigated systems and methods

Two limestone with different fineness were used in this study: FL and CL. FL and CL are referred for fine and coarse limestone respectively. Their particle size distribution (PSD) are shown in Figure 1. The $D_{v,50}$ of FL and CL is 2 µm and 130 µm, respectively.
Combining fine and coarse limestone is the second goal of this study. The idea is that with the decrease of the fine limestone fraction, the enhancement of clinker hydration might be less significant, but the whole packing of the system could be improved. Figure 1 shows the mix design of different systems investigated. In this study, the pastes were cast using a water to binder ratio of 0.4 to investigate the kinetics of hydration using calorimetry and X-ray diffraction. According to EN 196-1, mortar prisms (40×40×160 mm) with cement–sand–water proportions of (1/3/0.5) were prepared and were cured at 20°C

in moist conditions. The compressive strength was determined on four mortar prisms for each testing age.

Figure 1. Particle si

ze

distribution of the clinker, fine and coarse limestone

Figure 2. Mix design of binary cements containing limestone

Results and discussion

1.1 Impact of limestone fineness

Strength results for OPC and systems with fine and coarse limestone are shown in Figure 2. Even when reducing the clinker content, the cement blended with fine limestone presents excellent strengths and close to OPC up to 7 days. When replacing with coarse particles of limestone, strength tends to be lower than fine limestone and OPC but partially catches up FL strength with time.

Figure 2. Strength development for OPC and cements substituted with 20% of fine/coarse limestone at 2, 7 and 28 days

Slump test was carried out for all systems to investigate the possible negative influence of the fine limestone particles on the workability. Surprisingly, the workability of the system with fine particles of limestone was as good as the one of the OPC as shown in Figure .

Figure 4. Workability for OPC and cements substituted with 20% of fine/coarse limestone (w/c=0.5)

1.1.1 Hydration study

Figure shows the heat of flow for all systems obtained by isothermal calorimetry per gram of paste. Coupling the previous observations, fine limestone particles accelerate the hydration of the main silicate peak compared to OPC, as previously observed in [1], [2],[3] and [4]. Moreover, C_3S hydration peak is higher with 20% fine limestone added cement than OPC. Coarse limestone only plays a minor role on the clinker hydration.

Figure 5. Heat flow for OPC and cements substituted with 20% of fine/coarse limestone per gram of paste (w/c=0.4)

1.2 Blended cement with a combination of fine and coarse limestone

Compressive strength results for all systems at 1, 2, 3, 7, 28 and 90 days are plotted in Figure . Strength increases with the fine limestone content and thus decreases with the coarse limestone content. However, similar or slightly higher strengths are obtained for the mix 15% of fine limestone mixed with 5% of coarse limestone compared with the mix 20% of fine limestone. This result could be explained by a better packing density.

Figure 6. Compressive strength as a function of the fine limestone content

The degree of hydration measured by X-Ray Diffraction (XRD) combined with Rietveld analysis is shown in

Figure at 1, 3, 7 and 28 days of hydration. At all ages, the presence of fine limestone clearly enhances the hydration of the clinker. The effect of limestone fineness is less obvious for later ages. The main contribution of limestone in all blended cements was between 1 and 3 days. Afterwards, the contribution of limestone starts to be slower. This latter observation can explain the progressive catch up of strength of the fine limestone blend for the blend with the coarse limestone observed in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**.

Figure 7. Degree of hydration of clinker as a function of the fine limestone content (w/c=0.4)

Conclusions

To improve the early age compressive strength, the impact of limestone fineness was investigated in a binary cement with a replacement level of 20%. The presence of fine particles of limestone increased compressive strength and similar strengths to OPC were obtained up to 7 days. The opposite effect was observed with 20% of coarse particles. When combining fine and coarse fraction of limestone, slightly improvement of strength for the mix 15% of fine limestone mixed with 5% of coarse limestone compared with the mix of 20% of fine limestone. This result could be explained by better packing density. This system will be used for the next experiments for ternary blends when applying to SCMs.

REFERENCES

[1] E. M. J. BERODIER, “Impact of the Supplementary Cementitious Materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration,” vol. 6417, p. 154, 2015.

[2] M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, and K. Scrivener, “Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 12, pp. 1579–1589, 2012.
[3] M. Zajac, A. Rossberg, G. Le Saout, and B. Lothenbach, “Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 46, pp. 99–108, 2014.
[4 K. De Weerdt, M. Ben Haha, G. Le Saout, K. O. Kjellsen, H. Justnes, and B. Lothenbach, “Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 3, pp. 279–291, 2011.

Author Eisenreich, A., Taquet, P, Andreani, P.-A., Benevenuti, B;

Impact amorphous content of Calcium Aluminate Cements on performance of a ternary binder system

1. Introduction

The aim of this presentation is to compare the impact on the performance of a ternary binder system provided by ultra-reactive Amorphous Calcium Aluminate Cement (ACAC) compared to Crystalline Calcium Aluminate Cements (CAC). Ternary binders in mortars for building products are a mix of crystalline Calcium Aluminate Cement and Calcium Sulfate (C$) and Ordinary Portland Cement (OPC). The ternary binder system comprises CAC rich formulations and Portland cement rich binder concepts. Such dry mix mortars delivers specifics key properties such as rapid setting with early strength and shrinkage compensation. Beside crystalline CAC the use of amorphous Calcium Aluminate Cement ACAC is also known in some niche applications. To evaluate the differences between crystalline and amorphous CAC is important to estimate the impact on the performance in building products.

The influence of amorphous content of an ACAC was tested in ternary binder with OPC and Anhydrite. In order to investigate the interactions between mineral components and the organic additives two different mix designs have been selected.

For the acceleration effect on OPC a simple mix design should give a response to the impact of the amorphous content of the CAC. This system is only regulated by a single retarder to obtain early strengths after 4h. The second one is a formulation for Self-Leveling Compound SLC to investigate the influence of different additives like retarders, PCEs and rheology modifiers.

2. Experimental program

2.1 Raw material

2.1.1. Amorphous Calcium Aluminate Cement

Calcium Aluminate Cements are well known in building chemistry and an essential component in many recipes of building products. Most of these commercial CAC products are based on crystalline phases with negligible amorphous content.

With a modified production process it is possible to avoid the formation of crystalline phases and to obtain an amorphous composition. To distinguish between both types the abbreviation of crystalline Calcium Aluminate Cements remains CAC whereas products with a significant amorphous content are named ACAC. It is possible to select different raw materials and productions processes to get ACAC with different CaO/Al_2O_3 ratios. The method of manufacturing an ultra-rapid ACAC composition can be described by the following steps[1]:

1. Introducing the raw mix to an oven in order to melt the raw material sources of calcium oxide, alumina oxide;
2. Cooking in the melting furnace at a minimum temperature allowing melting of the composition, typically around 125°C until 2300°C, for a period to obtain the complete the liaison between the raw material, generally from 10 min to 10 hours, so as to form a liquid calcium aluminate clinker;
3. Recovering the furnace outlet of said liquid calcium aluminate clinker having, in general, a temperature ranging from 1000°C to 1600 °C;
4. Cooling after curing of the liquid calcium aluminate clinker described above so as to be abruptly lower the temperature of the calcium aluminate clinker to a temperature below its crystallization temperature (which is generally at least 1200 °C) to obtain an amorphous calcium alumina

The amorphous character leads to very reactive material. The combination rate with Sulfates and Portland cement will be higher compared to crystalline CAC. This can be displayed by the dissolution rates of ACAC with different CaO/Al_2O_3 Ratios compared with the equivalent CA.

---

[1] Touzo, B, (2016), Ultra-fast setting cement based on amorphous calcium aluminate, EP 3142985A1.

Figure 1: Dissolution rates of ACAC and CAC with different C/A ratio

In addition, the dissolution of the clinker occurs congruent in the case of ACAC and the distribution of the ions is similar to the solid composition.

Figure 2: Dissolution Process ACAC and CAC

To get ACAC with different amorphous content is was necessary to select material during the adjustment of the cooling rate. The amorphous content started with a low level and raised up to a high level. The CaO/Al_2O_3 ratio is in all samples 1,7.

Table 1: Amorphous content of the URc samples

	URc 1	URc 2	URc 3
Amorphous Content wt.% C/A = 1,7	Low	Medium	High

2.1.2. Ordinary Portland Cement

As OPC a commercial CEM I 52,5 R was used. To consider the normal variety of commercial Portland Cement the tests were carried out with two batches form the same supplier.

Table 2: Composition of OPC

wt.%	CEM I 52,5 R 16OPC01		CEM I 52,5 R 17OPC01	
C3S monoclinique	66,3	48,97	66,74	54,11
C3S triclinique		19,6		14,37
C2S monoclinique	14,93	14,29	14,86	13,79
C4AF	4,16	3,09	3,74	3,09
C3A	7,1	7,44	6,51	7,3
Calcite	1,61	0,96	1,04	1,32
Anhydrite	3,83	3,82	3,9	3,49
Hemi hydrate	1,21	1,16	0,73	0,89
Gypsum			1,55	0,9
MgO	0,14	0,14	0,19	0,18
Quartz	0,72	0,55	0,74	0,55
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0

2.1.3. Calcium Sulfate

The Calcium sulfate used is as the OPC a commercial product on based on a synthetic Anhydrite from the Hydrofluoric acid production.

Table 3: Composition Calcium sulfate

wt.%	Anhydrite C$
Anhydrite	96,3
Portlandite	1,1
Calcite	1,0
Fluorite	1,6

2.2 Testing procedure

Setting time

Initial and final set was measured using a Vicat apparatus in free fall mode with an additional 700 g mass. Expected accuracy: +/- 20%.

Mechanical strength

After the mixing operation described above, mortars were cast into 4x4x16 cm molds. Then, there were either vibrated during 30 seconds (50 Hz) or chocked five times depending on the consistency of the product. Molds as prepared were covered with a glass plate and stored at 5°C/90%RH and 23°C/50%RH. Compressive and flexural strength tests were carried out at 4h and 24h for the simple mix design and 24h, 7d and 28d for the SLC mix design. A +/- 15% accuracy is expected.

2.2 Recipes

Formulation "simple mix design"

Table 4: Formulation simple mix design

	g	
ACAC URc	50,5	
OPC	405	Ratio URc/OPC= 1/8
Anhydrite	124,1	Ratio C$/URc= 2,5/1
AFNOR SAND	1350	Ratio Sand/B = 2,3/1
Tartaric Acid	1,2	
Water	250	Ratio W/B = 0,43

Formulation “Self-leveling component”

Table 5: Formulation self leveling screed

	g	
ACAC URc	27,0	
OPC	222,5	Ratio URc/OPC= 1/8,2
Anhydrite	87,9	Ratio C$/URc= 3,2/1
AFNOR SAND	1350	
Calcit	424,9	
Retarder	2,12	
Defoamer	2,12	
PCE Conpac 500	0,64	
Rheology Additives	0,86	
Water	339	Ratio w/b =1

3. Results

3.1. Simple mix design

The focus of the “simple mix design” is the strength development after 4 h/24 h in two different temperature condition. The aim is to evaluate the acceleration effect of ACAC in a OPC rich Formulation with an internal limit of a compressive strength higher than 15 MPa. To exclude a significant OPC impact on the results two different batches of a commercial OPC were used in this study. Figure 1 and Figure 2 show the compressive strength and the flexural strength with different amorphous rates in ACAC at 23°C after 4h and 24h. The graphs highlights that all values are comparable. Additionally, the acceleration effect doesn’t depend on the OPC variety of one specific source.

Figure 3: Comparison of compressive (CS) and flexural (FS) strengths after 4 hours as a function of OPC batches for the three different amorphous rates at 23°C

Figure 4: Comparison of compressive (CS) and flexural strength after 24 h as a function of OPC batches for the three different amorphous rates at 23°C

The graphs in figure 3 and 4 show the performance at 5°C.The internal limit of 15 MPa is used as well to justify a sufficient acceleration effect. As expected, the mechanical strengths at 5°C are lower than the previous results at 23°C. The level of mechanical strengths after 4h with a low amorphous content is neglectible inferior compared to a medium or high content. As expected the strength increases during the next 20 h. Nevertheless, a small gap remains between the different amorphous rates.

Figure 5: Comparisons of the compressive (CS) and the flexural (FS) after 4 hours as a function of OPC batches for the three different amorphous rates a 5°C

Figure 6: Comparison of compressive (CS) and flexural strength after 24 hours as a function of OPC batches for the three amorphous rates

3.2. Formulation Self leveling component

Compared to the simple mix design the formulation of a self-leveling component considers the interaction of different additives. The main targets are an open time of 3h and a sufficient strength development after 24h. In addition, the material should comply to a screed according EN 13813 CT-C20-F4. Almost independently form the temperature the setting can be adjusted using retarder and super-plasticizer to obtain

an initial setting of >3h. The graphs below show that the impact of the amorphous content is comparable to the results from the simple mix design. The strength development is independent form the amorphous content at 23°. But a significant decrease of performance can be observed at lower temperature with a low amorphous content. The initial setting time is affected at both temperatures. As expected the lower the amorphous content the later the initial setting.

Figure 7: Setting time of the SLC Formulation with different amorphous content at 23°C / 5°C

Figure 8: Strengths of SLC Formulation with different amorphous content at 23°C

Figure 9: Strengths of SLS Formulation with different amorphous content at 5°

4. Conclusion

It could be highlighted that different binder concepts can be realized by amorphous Calcium Aluminate. This study shows that a minimum of amorphous content is required to ensure the performance of ACAC formulations at low temperature. An amorphous binder can be retarded and fluidized by super-plasticizer like crystalline products with the advantage that the performance at low temperature is increased. Therefore, formulations of building product like technical mortar, tile adhesive or self-leveling components are feasible with amorphous calcium aluminate cements. The acceleration effect of OPC is robust enough to ensure the same performance within the normal variety different batches of a given Portland cement

References

[1] Touzo, B, (2016), Ultra-fast setting cement based on amorphous calcium aluminate, EP 3142985A1

Autor

Andreas Eisenreich andreas.eisenreich@imerys.com

IMERYS ALUMINATES

1 Rue le Chatelier

FR -38090 Vaulx Milieu

Qoku, E., Bier, Th., Schmidt G.

Characterization of phase assemblage in ettringite-forming pastes as a function of calcium aluminate cement variation

1. Introduction

Fast setting binders are often composed of three mineral components which are Portland cement (PC), calcium aluminate cement (CAC) and calcium sulphate (C$\bar{S}$Hx). In PC/CAC/C$\bar{S}$Hx ternary systems, two mixes can be distinguished, a CAC richer mix and a PC richer mix. Ettringite is one of the main phases formed in such systems. The formation of ettringite occurs through solution[1]. Besides ettringite, other hydrates such as, C-S-H, AH_3 and AFm constituents are formed. The complexities of the mechanisms involved in the hydration of these systems have been reported by various studies [2][3].

When a ternary binder system (PC / CAC /C$\bar{S}$Hx) encounters water, the phases dissolve and the following reactions take place:

$$3CA + 3C\bar{S}H_x + (38-3x)H \rightarrow C_3A3C\bar{S}H_{32} + 2AH_3 \quad \text{(Ettringite and AH}_3\text{ formation)} \qquad (1)$$

$$C_3A + 3C\bar{S}H_X + (32-3x)H \rightarrow C_3A3C\bar{S}H_{32} \quad \text{(Ettringite formation)} \qquad (2)$$

$$C_3S + 5.3\,H \rightarrow C_{1.7}S\,H_4 + 1.3CH \quad \text{(C-S-H and CH formation)} \qquad (3)$$

where, x=0 for anhydrite, x=0.5 for hemihydrate and x=2 for gypsum.

When the calcium sulphate is depleted, ettringite reacts with remaining anhydrous CA to form calcium monosulphate (AFm phase).

$$C_3A3C\bar{S}H_{32} + 6CA + 16H \rightarrow 3C_3AC\bar{S}H_{12} + 4AH_3 \quad \text{(Monosulphate formation)} \qquad (4)$$

Despite the available data on the hydration mechanisms of ternary binders, there is still a debate what the formation of considerable amounts of X-ray amorphous hydrates and their composition as the hydration proceeds concerns. Few work has been done in the characterization and quantification of amorphous phases in mixtures of Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulphate [4]. Furthermore, the composition of the phase assemblage in such formulations varies as a function of the used raw material (sulphate source or type of cement). The study concentrates on the examination of hydration kinetics and crystalline and amorphous phase assemblage formed in ettringite-rich systems as a function of calcium aluminate cement variation. Three kinds of CACs with different monocalcium aluminate (CA) contents were used in PC/CAC/C$\bar{S}$Hx mixtures. The effect of CACs variation was investigated by terms of calorimetry, XRD, TGA and SEM.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

During the experiments, we made use of Ordinary Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulphate (gypsum). Table 1 summarizes the chemical and mineralogical composition of the used CAC. The terms “Low”, “Medium” and “High” were used to differentiate in between the CACs depending on their alumina content.

Table 1: Chemical and mineralogical composition of the used CAC

Type	Low alumina (wt%)	Medium alumina (wt.%)	High alumina (wt .%)		Low alumina (wt .%)	Medium alumina (wt .%)	High alumina (wt%.)
Al_2O_3	39.2	51.8	70	CA	61.3	62.2	52.7
CaO	37.7	37.1	30.4	CA_2	-	-	35.9
SiO_2	4.2	4.9	0.15	C_2S	2.6	4.1	0.6
Fe_2O_3	17.1	2.12	0.25	C_4AF	14.7	0.5	-
MgO	0.73	0.81	0.4	$C_{12}A_7$	2.3	0.4	-
K_2O	-	0.17	-	C_2AS	4.4	14.4	2.0
P_2O_5	0.1	0.1	-	Am*	7.4	13.1	8.5
Na_2O	0.1	-	0.16				
TiO_2	1.8	2.06	-				

In mineralogical terms, all CACs contain monocalcium aluminate (CA) as the principal hydraulic phase-in an amount from 40 wt. % and upwards. The Low alumina CAC is rich in iron-containing phases, while the other two type of cement contains very low concentrations of iron oxides, thus their other components lie in the CaO-Al_2O_3 system. The higher-alumina grade (made by sintering), is not an equilibrium product. Besides the CA phase, this cement contains also considerable amounts of CA_2.

The used formulations that were studied here are shown in Table 1. In these so-called ettringite systems [5], there are several situations depending on the proportions of each material. In System A to C the amount of CAC and $C\bar{S}$ is hthe igh and very low amount of OPC were used, while in systems D to F only CAC and $C\bar{S}$ were used.

Table 2: Formulations of the investigated cement pastes

Material (wt.%)	A	B	C	D	E	G
OPC	13	13	13	-	-	-
CAC-Low	64.5	-	-	70	-	-
CAC-Medium	-	64.5	-	-	70	-
CAC-High	-	-	64.5	-	-	70
Gypsum	22.5	22.5	22.5	30	30	30

Water was added to the premixed powder and the resulting paste was mixed with a paddle at a rotation speed of 500 rpm for 90 seconds, then a manual mixing was performed for 30 seconds and finally mixed again for 90 seconds at 500 rpm. Moulds of the prepared samples were put in a climatic chamber with 100% RH and afterwards, the pastes were demoulded and cured under water at 21°C. Samples were tested in time intervals of 6 hours, 1, 7, 28, and 56 days. Hydration was stopped by applying the solvent exchange method using isopropanol as a solvent. The 3 mm thick samples were immersed in isopropanol for 1 day and afterwards, stored in oven at 30 °C for another day. After stopping the hydration, samples were ground to a grain size smaller than 63 µm and delivered for XRD and TGA analysis

2.2. Experimental Process

2.2.1 Isothermal calorimetry

Calorimetric tests as an index of hydration kinetics were carried out using the isothermal conduction calorimeter of a triple type produced by J. Kuzel. Pastes were mixed for predetermined periods and subsequently poured into sample cell (external

mixing method). The rate of heat evolution was monitored for 24 h immediately after the external mixing.

2.2.2 Laboratory X-ray powder diffraction

X-ray diffraction (XRD) analyses were done with a PANalytical X'pert Pro MPD with a PIXcel detector (CuKα, λ = 1.54Å) working in Bragg-Brentano geometry. The 2θ-range goes from 7.5 to 90° with a step size of 0.013°, a time per step of 30s. The X-ray source was operated at 40 kV and 40 mA. All measurements were carried out in triplicate to enable the calculation of repeatability errors. The external standard method (ZnO as internal standard) was used to quantify absolute phase contents and from there the apparent amorphous content. The apparent amorphous would refer to amorphous and crystalline non-quantified content, which is composed by amorphous phase(s), misfitting problems of the analysed crystalline phases, and because some crystalline phases may not be included in the control file due to several reasons (its crystal structure is not known, the phase was not identified, etc.) [6].
The X-ray profiles for phase identification and Rietveld quantitative phase analysis were fitted using Topas-Academic 2.1 software. After the selection of the appropriate structures, the lattice parameters of the phases and scale factors were refined at each individual experiment. The crystallite sizes and the strain were refined as Lorentz functions.

2.2.3 Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out using a TGA-50 device from Schimadzu. Around 10 mg of ground cement paste were placed in alumina crucibles covered by aluminium lids to reduce carbonation before analysis. The temperature ranged from 30 to 1000 °C with a heating rate of 10 °C/min under N_2 atmosphere to prevent carbonation.

2.2.4 Scanning electron microscopy

In order to study the morphology of the hydration products, fractured hydrated samples were coated with gold and analyzed by using an FEI XL 30 environmental scanning electron microscope with field emission gun (ESEM FEG)

3. Results and Discussion

3.1 Hydration kinetics

The heat flow curves during the first 24 hours, for all formulations, are depicted in Fig.1. Independently of the used CAC, all systems show an initial maximum on the heat flow curve which is related to the wetting of the dry powder and rapid dissolution of most of the cement phases. The heat flow curve of formulation A shows a shoulder followed by a hydration peak. Contrarily, on the heat flow curve of B and C pastes, two upward exothermic peaks are observed after the first inflection point. The formulation based on Medium alumina CAC, develop the shortest induction period as compared to both other formulations, while there is a significant delay in the appearance of the second peak for formulation A. The so-called dormant period lasts about 5 hours for this mixture.

Fig.1: *Heat of hydration during the first 24 hours for formulations A, B, C (right) and D, E, F (left).*

No major differences were observed in the heat flow curves of pastes D, E and F formulations. Apart from the initial peak, there are two different distinct exothermic peaks in each of the curves. Beyond these two maxima, no other events take place and the heat flow approaches zero.

3.2 Solid phase assemblage

In the present section, the solid phase assemblage of all formulations was characterized by XRD and thermal analysis.

Fig.2: *XRD patterns and differential thermogravimetry (DTG) curves for formulations A, B, C (upper graphs) and formulation D, E, F (lower graphs) at the selected age of 28 days. In the figure, the abbreviation AFm-12 refers to monosulphate phase.*

Fig.2 shows the XRD patterns and the DTG curves from the thermal analysis of all formulations at the age of 28 days. In terms of hydration products, the XRD analysis revealed the presence of ettringite, monosulphate (AFm-12) as main phases for all formulations. A broad hump in the 2θ range of 18-21° attributed to the microcrystalline phase of AH_3, is detected in the High alumina CAC based formulations (C and F). Additionally, the formation of silicious-hydrogranet is observed in the Low alumina formulation A. The X-ray peak manifested a shift toward higher angles (2θ = 17.42°), hence indicating the incorporation of iron in the structure of Si-hydrogarnet in substitution of alumina. The presence of hydrogarnet phases in formulation A is a hint of the complexity of the hydration mechanisms in presence of OPC, since no evidence of similar phases were found in the parallel formulation D. It must be stressed out that other AFm phases as strätlingite, might form in case that C_2S reacts with AH_3 when portlandite and gypsum are absent [7]. For instance, weak humps at 2θ =14.1°, 21.35 ° were observed only in the X-ray spectrum formulation A. This might be due to the lower crystallinity of the phase and the use of another complementary analytical method such as ^{27}Al NMR would be more helpful.

TGA analysis mainly confirmed the mineralogical observations obtained from XRD. Ettringite, monosulphate and amorphous aluminium hydroxide AH_3 are indicated in all DTG diagrams. The quantity of AH_3 appears to be higher in both high alumina CAC based formulations, as compared to the other systems. In system B, AH_3 strongly overlaps with Si-hydrogarnet at the temperature range between 290 and 340 °C. As indicated by XRD, gypsum is evident in some of the DTG curves, while a clear distinction of the strätlingite peak is not possible, due to the severe overlap with AFm-12 and gypsum.

Fig.3*: XRD Rietveld analysis of A, B and C formulations*

Fig.4: *XRD Rietveld analysis of D, E and F formulations*

Fig.3 and Fig.4 depict the Rietveld analysis of the different systems for anhydrous and hydrated phases. X-ray quantitative data on the Low and Medium alumina CAC based system show that CA is being consumed over time, although not totally depleted. For the formulations containing Portland cement C_3S is totally depleted at the age of 56 days. Gypsum is consumed within one day for all formulations except C and E, where minor contents are detected even in the age of 56 days. The content of CA_2 in High alumina CAC based formulations strongly decreases after 1 day of hydration.
Ettringite and crystalline monosulphate precipitate according to equation 1 and 4. The content of ettringite formed in A, B and C pastes increases up to 1 day from hydration. Afterwards, its content decreases, the precipitation of monosulphate follows. The content of monosulphate linearly increases over time for formulation C, while a slight decrease of AFm-12 from 28 days is observed for formulations A. For formulations E and F, ettringite content slightly decreases whereas a continuous increase of the AFm-12 phase is observed.
The amount of additional amorphous AH_3 which precipitates with ettringite and monosulphate formation is included in the “apparent amorphous” content. In the High alumina-based systems (C and F), where microcrystalline AH_3 was manifested in the XRD spectrum, only a small content (< 2 g/100 g paste) was quantified. Finally, Si-Hydrogarnet first appeared at the age of 28 days in formulation A, reaching the amount of 6.1 g/100 g paste at 56 days.

The comparison of ettringite, monosulphate and amorphous content as a function of CAC type variation is depicted in Fig. 5.

Fig.5: Comparison of ettringite, AFm-12 and amorphous content as a function of the three different CAC cements.

Depending on the initial composition of the paste, higher contents of ettringite tend to form in the Low and Medium alumina CAC based formulations, whereas High alumina CAC based pastes develop more AFm-12. The use of High alumina CAC in ternary binder formulations seems to decrease the stability of ettringite, thus enhancing the formation of AFm phases. The content of amorphous varies from system to system and there is no clear correlation between the amounts of amorphous phases and the type of CAC used.

Finally, the reaction degree for CA and CA_2 phases of the different systems are shown in Fig. 6. The reaction degree is calculated according to equation (5):

$$\alpha = \frac{w_{phase-n}^{t_0} - w_{phase-n}^{t}}{w_{phase-n}^{t_0}} \times 100 \qquad (5)$$

Where $w_{phase-n}^{t_0}$ and $w_{phase-n}^{t}$ stand for the content of each phase at the beginning of the hydration (t_0) and at the given time (t), respectively.

Fig.6: *Reaction degree calculated from Rietveld analyses for CA and CA_2 phases.*

From the data obtained two main observations can be drawn:
Firstly, calculations revealed that the higher the content of alumina in the CAC cement, the lower the reaction degree of the CA phases. In the Low alumina CAC based formulations almost 95% of the CA phase reacts, whereas the reaction degree of CA in the High alumina CAC systems barely reaches 65% (system F). This observation is in agreement with the work of Sawkow [8], which reported a decrease in the reaction degree of CA with the increase of alumina content in Calcium aluminate clinkers with different phase compositions and different sintering degree. The CA phase mainly reacts during the first 28 days of hydration and afterwards, a plateau is reached. The low reaction degree of the CA phase in the High alumina CAC based formulations, can explain the low content of ettringite in systems C and F.
Secondly, the contribution of CA_2 is observed on the hydration degree after 1 day from hydration and at 56 days almost 90% of the CA_2 phase has reacted. The hydraulic activity of the CA_2 phase has always been a subject of debate among researchers. Our results are in agreement with the study of Edmonds and Majumdar [9], which reported hydraulic activity of CA_2 in Secar 71, beginning after 28-48 h and last up to several months.
Similarly to CA phase, the hydration products of CA_2 are AH_3, CAH_{10}, C_2AH_8 and C_3AH_6 at high temperatures [3]. The two main equations which occur at room temperature are as follows:

$$CA_2 + 13H = CAH_{10} + AH_3 \qquad (6)$$

$$2CA_2 + 17H = C_2AH_8 + 3AH_3 \qquad (7)$$

The precipitation of AH_3 at room temperature, during the hydration of CA_2 was observed by Song et.al [10]. In our case is difficult to determine whether CA_2 precipitates in AH_3 formation since neither CAH_{10} nor C_2AH_8 were observed in the XRD diffractograms.

Table 3: The amount of AH3 calculated from TGA data. The uncertainty of our thermogravi- metric analysis is±5 g/100 g cement paste.

Age (days)	AH3 (g/100 g paste)		
	D	E	F
0.25	18.2	21.3	23.3
1	17.4	20.7	24.5
7	20.4	24.6	30.7
28	22.2	27.6	36.7
56	22.7	28.2	39.3

Indications on the DTG curves are difficult to interpret due to the severe overlap of several phases. However, from the TGA data, the content of AH_3 in formulations D, E and F was determined and the results were summarized in Table 3. Calculations show that the amount of AH_3 precipitated in the High alumina CAC based formulations is much higher as compared to the other systems, this possibly being a result of CA_2 hydration.

3.3 Morphology

In Fig. 7 SEM micrographs for hydrated samples of D, E and F pastes at 1 day are reported.

D paste at 1 day

E paste at 1 day

F paste at 1 day

F paste at 1 day

Fig.7: *SEM micrographs of D, E and F pastes cured at 1 day.*

The SEM images show clear differences in the ettringite morphology, depending on the type of used CAC. Ettringite phase is shaped in large and thick cylinder-like crystals with a hexagonal cross-section in the Low and Medium CAC based formulations. AFm hydrates such as monosulphate and amorphous gels such as AH_3 and/or other disordered hydrates are also observed in the D and E paste. Whereas, when High alumina CAC cement is used (paste F), relatively short ettringite crystals with a needle-like form are formed. From the picture it appears that the short crystals start to join each other, thus forming a network. Furthermore, the phase is closely intermixed with a very dense matrix of amorphous gels.

4. Conclusions

The phase assemblage and hydration kinetics of different ettringite forming systems as a function of calcium aluminate cement variation have been assessed by means of isothermal calorimetry, XRD analysis, TGA-DTG analysis and SEM images. From the present work the following conclusions can be drawn:

a) In terms of hydration products, the XRD analysis and DTG curves revealed the presence of ettringite, monosulphate (AFm-12), amorphous and microcrystalline AH_3 as main phases for all formulations. Additionally, the formation of silicious-hydrogranet was observed in the Low alumina CAC based paste (A).
b) The ettringite content is higher in the Low and Medium alumina CAC based formulations, whereas High alumina CAC based pastes develop more AFm-12. If High alumina CAC is used, the stability of ettringite decreases and the conversion from AFt to AFm phases is enhanced.
c) It was observed that the reaction degree of the CA phase decreases with the increase of alumina content in the CAC cement. The hydration degree of the CA phase was lower, when CA_2 phase occurred in the CAC. The CA_2 phase showed hydraulic activities after 1 day of hydration, resulting in additional precipitation of AH_3.
d) In presence of Low and Medium alumina CAC, ettringite developed in large and thick cylinder-like crystals, whereas short needle-like crystals were formed in the High alumina CAC paste.

References

[1] Gu P., Gu P., and Beaudoin J. J. (1997). A conduction calorimetric study of early hydration of ordinary Portland cement/high alumina cement pastes *J. Mater. Sci.* **32** 3875–81.

[2] Evju C. and Hansen S. (2001). Expansive properties of ettringite in a mixture of calcium aluminate cement, Portland cement and β-calcium sulfate hemihydrate *Cem. Concr. Res.* **31** 257–61.

[3] Gosselin C. (2009). Microstructural Development of Calcium Aluminate Cement-Based Systems with and without Supplementary Cementitious Materials*, PhD thesis N° 4443,* École Polytechnique Federale de Lausanne.

[4] Torréns-Martín D. and Fernández-Carrasco L. (2013). Effect of sulfate content on cement mixtures *Constr. Build. Mater.* **48** 144–50.

[5] Sekko Sekkai handbook *The Society of Inorganic Materials* (Japan, 1986).

[6] Aranda M. A. G., De la Torre A. G. and Leon-Reina L. (2012). Rietveld Quantitative Phase Analysis of OPC Clinkers, Cements and Hydration Products *Rev. Mineral. Geochemistry* **74** 169–209.

[7] Winnefeld F. and Lothenbach B. (2016). Phase equilibria in the system $Ca_4Al_6O_{12}SO_4$ – Ca_2SiO_4 – $CaSO_4$ – H_2O referring to the hydration of calcium sulfoaluminate cements *RILEM Tech. Lett.* **1** -10.

[8] J. Sawko (1990). High alumina cements based on calcium aluminate clinker with different phase compositions and sintering degrees *Calcium Aluminate Cements Proceedings of the International Symposium* pp 27–37.

[9] R. N. Edmonds and A. J. Majumdar (1989). The hydration of Secar 71 aluminous cement at different temperatures. Cement *Cem. Concr. Res.* **19** 289–94.

[10] T. W. Song, S. H. Choi and K. S. Han (1990). Activation of hydraulic properties of the compound calcium aluminate (CaO·2Al2O3). *Calcium Aluminate Cements Proceedings of the International Symposium* pp 372–7.

Corresponding author

M.Sc. Elsa Qoku elsa.qoku@ikgb.tu-freiberg.de
TU Bergakademie, Freiberg
Leipzigerstrasse 28

09599, Freiberg

Füllmann, T., van Weeren, H., Witzke, T.

XRD analysis of hydrated cements and cementitious systems using Rietveld analysis together with PONKCS

1. Introduction

The drive to reduce CO_2 emissions has led to many innovations in the cement industry. A well known example is the production of blended cements whereby clinker is partially replaced by supplementary cementitious materials (SCM) such as fly-ash and slag. These not only contribute to sustainable production, but may also have improved properties compared to the classical Ordinary Portland Cement (OPC). These properties are, for a large part, determined by the mineralogical composition of the cement as well as the reaction kinetics during the hardening process.
For OPC the reaction kinetics are well known and have been extensively studied with X-ray diffraction in combination with Rietveld analysis. This type of analysis yields the development of the composition over time of the crystalline phases and the poorly crystalline calcium silicate hydrate (CSH) phase that is formed from the reaction of alite, belite with water.
In case of blended cements the kinetics become more complicated because the phases present in the SCMs also play a role in the hydration reaction. With more crystalline phases in the mix and multiple amorphous phases coming from the SCMs and the CSH phase, the quantification analysis becomes more challenging. In the most complex cements (e.g. CEM-V), there are up to three amorphous contributions coming from two different SCMs and the CSH phase. These have a strong diffraction peak overlap and are difficult to distinguish. Yet, it is imperative that they are quantified separately as each amorphous phase contributes to the reaction kinetics differently.

2. Experimental program
2.1. Sample preparation

The samples were each from the same system containing 50 wt.-% of clinker, 20 wt.-% of slag, 30 wt.-% of fly-ash. The five hydrated samples underwent hydration times of 1, 2, 7, 28 and 91 days respectively. The raw materials were dry homogenized and mixed with de-ionized water in a vacuum mixer. Cylindric PE vessels were filled with the paste mixture and after the respective hydration times, the hardened cylinders were removed from the vessel. Each cylinders was then cut into slices. To remove the water from the slices and to stop the hydration reaction, they were towel dried and immersed in isopropanol. After drying, the slices were sanded to achieve a flat surface and mounted into the sample holders.

2.2. Instrumentation

For this experiment an Empyrean diffractometer was used. The system was equipped with a Johansson monochromator that filters the Cu $K\alpha_2$ radiation. In this way, small features that are otherwise shadowed by Cu $K\alpha_2$ were revealed. Further, this configuration yields a better peak-to-background ratio allowing better separation of the amorphous content and the background.

3. Results and discussion
3.1 Analysis strategy using PONKCS method

The first step to use this method is to create models for quantification of the partially amorphous portions of slag, fly ash and CSH content. Afterwards calibrations of those phases can be done. Finally a monitoring of the hydration process is possible.

3.1.1 Create models for the slag, fly ash and CSH content

The basic ingredient for the analysis strategy consists of modeling the diffraction signal from the poorly crystalline or even amorphous content.
In order to fit the signals coming from the different amorphous contents HKL phases have to be created. These phases can be integrated into the Rietveld analysis and need no information about crystalline structures. This approach is also known as the PONKCS method (phases with Partial Or No Known Crystal Structure) .
These HKL phases were created by fitting a single peak for example for a pure blast furnace slag or fitting the whole diffractogram including all signals coming from the crystalline phases as well as for all signals from the amorphous contents. This approach has been done for the pure fly ash and the synthesized CSH phase.

Fig. 1,2,3. Creation of hkl fits for slag, fly ash and CSH phase

3.1.2. Calibrating the amorphous contents of slag and fly ash

The next step is to relate the model to the actual content of slag or fly-ash and verify the accuracy of the models. This is done by applying the Rietveld refinement to a mixture of clinker with a known amount of slag (20%) and fly-ash (30%). Because the HKL phases are not based on crystalline structure models the calibration is done by a so called pseudo mass function. For each HKL model the value of this function will be adapted to get an accurate quantification.

Fig.4,5. Calibrating slag and fly ash content

3.1.3 Calibrating the amorphous content of CSH

For the calibration of the CSH phase, the model mixture with 20% slag and 30% fly-ash was used and was hydrated for 28 days. A Rietveld refinement was executed that yields weight percentages for crystalline phases and the total amorphous content. Calibration is again achieved by fine tuning the pseudo mass of the **HKL** model of the CSH phase

Fig.6. Calibration of CSH content

In the first case (figure 6) the absolute error of the total fly ash determination was less than ± 1.0 wt.-%. Using more model mixtures as shown in figure 7 the absolute error can be reduced to ± 0.4 wt.-% which means that PLSR enables to distinguish very well between fly ash contents in the range of ± 1.0 wt.-%. The methods can therefore be used for quantification not only for amorphous phases but also for determination of more complex additions including crystalline phases in cements.

3.2. Monitoring the hydration process

The full hydration reaction can be followed in detail in the trend plots. Very clearly, the CSH phase increases over time formed from the alite and belite in combination with water. Within an error of +/- 2 %, it can be assumed that the slag content is nearly unchanged and seemingly does not play a role in the reaction. On the other hand the amorphous part of the fly-ash drops down to the detection limit of ~7% at the 7th day. Clearly the amorphous part of the fly-ash does play a role in the reaction. Also the reactions of the crystalline phases are as can be expected: ettringite increases over time as it is formed from the sulphate and aluminate phases, that which in turn decrease over time. After the 7th day, the ettringite decreases again slightly to form the so-called mono-phases (i.e. monocarbonate and hemicarbonate).

Fig.7, 8. Monitoring the hydration process

4. Conclusions

With the emergence of more complex cements, new challenges arise in the analysis of phases and in relating those phases to important properties. In addition to the many crystallite phases, these complex cements also contain multiple amorphous phases, whose diffraction signal strongly overlap. It is imperative that these amorphous phases are analyzed individually as they each contribute differently to the final properties.In this study we have provided a novel strategy that allows the individual quantification of multiple amorphous phases in these complex cements. We have shown that with this strategy it is possible to follow the hydration reaction of a complex cement that includes amorphous phases from fly-ash, slag and the CSH phase. The results are shown to be stoichiometrically correct and are accurate within ±1 wt % (abs). This strategy can also be applied to other systems with multiple amorphous phases.

References

[1] Scrivener, K. L., Füllmann, T., Gallucci, E., Walenta ,G. (**2004**): Quantitative Study of Portland Cement Hydration by X-ray Diffraction-Rietveld Analysis and Independent Methods, Cement and Concrete Research 34, September 2004, 1541-1547

[2] Scarlett, N.V.Y. & Madsen, I.C. **(2006)**: Quantification of phases with partial or no known crystal structure. Powder Diffr. **21**, 278-284

[3] Walenta, G.: Gimenez, M. & Füllmann, T**. (2008)**: Quantitative analyses of blended cements in industrial applications.- International Cement Review, July 2008, 67-71

[4] Füllmann, T.,Witzke, T, van Weeren, H. **2013)**: Using XRD to cut CO2 International Cement Review, 48-52

Autors:

Dr. Thomas Füllmann thomas.fuellmann@panalytical.com
and
Harald van Weeren harald .van.weeren@panalytical.com
and
Dr. Thomas Witzke thomas.witzke@panalytical.com

MalvernPanalytical B.V.
Lelyweg 1
7602 EA Almelo
The Netherlands

M. Haist, T. Divoux, J. Skibsted, H. S. Müller, R. J. Pellenq and F.-J. Ulm

Microstructural mechanisms of hardened cement paste creep as a function of the degree of hydration

1 Introduction

The transition of concrete from the fresh to the hardened state is afflicted with pronounced deformations, such as thermal strains, shrinkage, etc., leading to cracking when restrained (see e. g. [1]). Therefore, controlling the strain response and the mechanical resistance of concrete against cracking is essential for the design of durable, high-performance structures [2–4]. However, quantifying the deformation behavior of concrete at early ages is challenging as it is highly dominated by the viscoelastic response of the hardened cement paste [5], which is the component that is responsible for the creep behavior of concrete. The key goal of the present article is to provide a multiscale description of the creep response of hardened cement paste. We unravel the mechanism for the creep behavior of hardened cement paste at various degree of hydration and shed new light on the formation of the cement paste microstructure during hydration.

The solid phase of the cement paste is primarily formed by calcium-silicate-hydrate (CSH) and calcium-hydroxide (CH), the former of which prevails in several configurations, primarily low density CSH (LD-CSH) and high density CSH (HD-CSH) [6]. LD-CSH is believed to form by hydrate growth via precipitation processes in the pore solution and on the (cement) particle surface (see e. g. [7]). The formation of LD-CSH is followed by the growth of HD-CSH, which occurs preferably in confined spaces and leads to significantly higher density [8, 9].

The microscopic mechanisms controlling the mechanical response of hardened cement paste under constant external load have been explained by three different schools of thought. Hereby, cement creep response has been interpreted either as a shear deformation of the individual nanoscale CSH particles (Feldmann & Sereda work, [10]), as a slippage between the CSH particles (Powers model and Munich school, [11, 12]) or as the formation of microcracks happening at larger scale than the CSH particles (Wittmann school, [13]). Various studies have shown that all these mechanisms are plausible and that creep of hardened cement paste most likely results from a superposition of these three mechanisms. Nonetheless, the respective contribution of each mechanism to the total deformation of concrete under constant external load remains unknown so far. Furthermore, all these mechanisms neglect the fact that hardened cement paste is composed of two types of CSH-phases, which calls for a more thorough investigation at the nanoscale of creep response of cement paste. Here we use a combination of various experimental techniques including nanoindentation, nitrogen adsorption at 77 K and mercury intrusion porosimetry, to determine the microstructure of cement paste at various degree of hydration and quantify the respective contribution of HD- and LD-CSH to the creep behavior of hardened cement paste. We show that the packing density η of the nano-granular CSH particles is the sole parameter controlling the creep response of both HD- and LD-CSH phases. Moreover, we show that the creep behavior mainly results from inter-CSH-particle creep.

2 Experimental

We investigate an ordinary Portland cement CEM I 42.5 R from Wittekind, Germany, identical to the cement used by Anders in [14]. The water to cement ratio (w/c-ratio) is fixed to 0.4. Cylindrical samples with a diameter of 24 mm were cast and stored at isothermal conditions of 20°C. The hydration reaction was stopped by solvent exchange with isopropanol at certain points in time [15], before the samples were cut into discs. The degree of hydration ξ_{NMR} of each samples was determined by Si-NMR measurements (see [16]) and the disc surfaces were carefully grinded and manually polished down to the micron scale for mechanical testing [30]. We have investigated a total of 30 different ages ranging between 6 hours and 220 days, which correspond to degrees of hydration ranging between 0.22 and 0.75.

Nanoindentation testing

The mechanical properties of the samples were characterized by statistical nanoindentation. For each sample, 625 indents were carried out on a square map using a three-sided, pyramid like Berkovich indenter, which due to its self-similarity allows for a good evaluation of the mechanical properties of the sample [17]. Each indentation test consists in ramping up the force to a defined value within approximately 10 s, holding the force constant for a defined duration of 180 s in order to measure the resulting creep deformation, followed by an unloading of the sample at a rate identical to the loading process (Fig. 1). The applied max. load was chosen to yield indentation depths of approximately 300 nm, probing volumes of approx. 1 µm³. The results of the nanoindention tests were analyzed using the method of Oliver and Pharr [18, 19] and the method proposed by Vandamme [20] yielding a set of 3 values per indent, i.e. hardness H, indentation modulus M and creep modulus C. With increasing value of C the creep rate decreases.

Fig. 1 Typical load / indentation depth curve obtained on hardened cement paste and fit of downward ramp as basis for determining the indentation modulus M and hardness H (left); typical indentation creep curve and logarithmic fit function used to determine the creep modulus (right); both curves show results on a hardened cement paste with a w/c-ratio of 0.4 at a degree of hydration of 0.36; the indentation creep modulus C can be determined from the fit parameter A shown in the graph as $C = P_{max}/(a_u \cdot A)$, where P_{max} designates the creep loading and a_u the contact radius

For each sample, the entire set of results was plotted as frequency distribution plots, which were fitted using a Gaussian Mixture Model, yielding a defined number of clusters with specific mean properties H, M and C and corresponding standard

deviations [21]. The clustering was performed based on a combination of H, M and C. Moreover, for some selected samples, the elemental composition at the location of each indent was determined by energy-dispersive X-ray spectroscopy, allowing for a quantification of the content in Ca, Si, Al, S and other elements. These results were then incorporated in the clustering algorithm for these selected tests.

Structural tests

The porosity, the pore size distribution and the inner specific surface of the hardened cement paste were determined using mercury intrusion porosimetry (MIP) [22] and nitrogen adsorption at 77 K (BET-method) [23]. The mineralogical composition of the samples was investigated by XRD-analysis on dried samples. Further, thermo-gravimetrical investigations (TA-TG) were carried out in order to determine the content c_{CH} of CH using the method described by [24].

3 Key results and Discussion

Figure 2(a)-(c) show the evolution of the mechanical properties of the low density and high density CSH, as well as a mix-phase as a function of the degree of hydration ξ_{NMR}. We observe that the hardness H, the indentation modulus M and the creep modulus C increase for increasing degree of hydration and that for sample ages of 28 days, the mechanical properties of these phases compare very well to the results of Vandamme [20] and Constantinides [25].

Fig. 2 Mechanical properties H (figure a and e), M (figure b and f) and creep modulus C (c and g) for LD- and HD-CSH and mix phase as identified by Gaussian mixture modelling of the nanoindentation tests and based on H, M and C (index HMC) or H, M, C and the elemental contents of Ca, Si and Al (index HMC-chem) as input values as a function of degree of hydration ξ_{NMR} (left) and packing density η (right), respectively; (figure d) volume fraction and (figure h) packing density of identified phases

For all hydration degrees explored, the composition of the hardened cement paste is dominated by LD- and HD-CSH (Fig. 2d), making up for more than 75 vol.-% of the hydrate phase (i. e. not considering larger capillary pores). Moreover, the volume fraction of LD-CSH increases for increasing degree of hydration, whereas the content of HD-CSH remains roughly constant at a volume fraction of about 35 vol.-%. The increase in LD-CSH is accompanied by a decrease in the content of the mix phase. Note that these results are robust and incorporating the chemical information to the Gaussian Mixture Modelling has only negligible influence on the clustering results (compare symbols associated with the index HMC and HMC-chem in Fig.1).

A very important finding of this research is that despite the minor changes in phase inventory over time, the mechanical properties – i. e. H, M and C – of the phases increase with the degree of hydration following a logarithmic trend [Fig. 2(a)-(c)]. For degrees of hydration varying between 0.22 and 0.75, the values of H, M and C increase respectively by a factor of approximately 2.5 to 3.0. The possible reasons for this increase can be traced back to changes in the packing density of the solid phase as well as in the chemical composition of the phases.

In a next step, the results from the nanoindentation tests were interpreted in the framework of a micromechanical model, in which the packing densities of the LD- and HD-CSH phases can be computed. Hereby, LD-CSH and HD-CSH are not considered homogeneous (in contrast e. g. to CH) but described as being composed of monosized CSH-particles interfused by pores (see [26]). Nanoindents performed on CSH-phases thus yield a composite mechanical response H_i, M_i and C_i of CSH-particles and pores. Besides the specific volume fractions of particles and pores (expressed by the packing density η), the overall mechanical response of the cement paste for the i-th indent is influenced by the indentation modulus m_s and hardness h_s of the individual CSH-particles and the cohesion c_s and friction angle α_s between the particles as expressed by the Drucker-Prager model. In that framework, the indentation hardness H_i and modulus M_i for the i-th indent scale with Eqs. 1 and 2.

$$M_i = m_s \times \Pi_M(\nu_s, \eta_i) \quad (1)$$

$$H_i = h_s \times \Pi_H(\alpha_s, \eta_i) \quad (2)$$

where ν_s stands for the Poisson ratio. In the following, the indentation modulus m_s of CSH-particles was assumed to be constant and taken from numerical simulations to be m_s = 72.5 GPa [27]. The friction angle α_s was assumed to be zero for all tests. Finally, the cohesion c_s between the particles was then determined using the procedure described in [28] using the H and M data for each degree of hydration. The packing densities given in this paper were calculated using the average cohesion c_s = 1.027 determined from all tests and points in time for indents identified as LD- and HD-CSH by the Gaussian Mixture Model. The results of this deconvolution process are displayed in Fig. 2 (e) to (h).

As a key result, we observe that all the mechanical properties, i. e. H, M and C, show a linear increase with the packing density of the CSH particles. In particular, no distinction between LD- and HD-CSH phases can be made, showing that the packing of the individual CSH particles and thus the packing density of the resulting phases seem to be the sole parameters determining the mechanical properties of the identified phases.

Furthermore, one can also conclude from Figure 2(h) that the definition of LD- and HD-CSH cannot be attributed to clearly defined, constant packing densities. Instead, as the degree of hydration increases, the formation of new LD-CSH goes along with a continuous compaction of existing LD-CSH phases, shifting their classification from LD- to HD-CSH as well as a compaction of the existing HD-CSH phases. Moreover, the packing density appears to be limited to values of about 0.75, which is in good agreement with the maximum packing density of mono-sized spheres. Finally, for increasing degree of hydration the packing densities and thus the mechanical properties of LD- and HD-CSH seem to converge.

These conclusions are supported by supplemental porosimetry measurements. Indeed, Fig. 3 (a) shows that the samples display a continuous decrease of bulk porosity for

increasing degree of hydration. The systematic differences between MIP and Isopropanol immersion results can be explained by differences in the accessibility of pores due to different media as well as pressures exerted. Based on the packing densities shown in Fig. 2 (h) and the volume fractions f_i of LD- and HD-CSH shown in Fig. 2 (d), the contribution of LD- and HD-CSH porosity to the overall paste porosity can be calculated using Eq. 3 in which f_i designates the volume fraction, η_i the packing density and p_i the porosity of the of LD- and HD-CSH phase:

$$p_i = f_i \cdot (1 - \eta_i) \qquad (3)$$

As can be seen from Fig. 3 (c), the summed contribution of LD- and HD-CSH to the total porosity of the cement paste stays nearly constant, corresponding to a mean value of approx. 0.28. Interestingly, this value is identical to the porosity predicted by Powers [29]. The difference between the porosity determined by MIP and the pore volume contribution from LD- and HD-CSH can be interpreted as the volume of the capillary pores, which – as expected for a w/c-ratio of 0.4 – decreases to zero for hydration degrees $\xi_{\text{NMR}} > 0.7$. These results confirm that new CSH-gel is formed in the former capillary pores with increasing degree of hydration, leading to a decrease of the overall porosity of the cement paste. The total volume fraction increase of LD- and HD-CSH and the corresponding contribution to porosity (from the inherent porosity of both phases) however seem to be compensated by the increasing packing density of those phases, ensuring that the overall contribution of the CSH-gel to the porosity remains constant.

Fig. 3 Porosity determined using MIP- and BET-method as well as Isopropanol mass loss (a), specific surface determined with MIP- and BET-method (b), comparison of porosities determined via MIP and BET to nanoindentation results (see text; c), all data as a function of degree of hydration ξ_{NMR}

We have also performed adsorption tests of liquid nitrogen on the samples at 77 K (see Fig. 3 (b)). The porosity determined by this method covers pores with radii ranging between 2 nm to 3 nm and 150 nm approximately, thus encompassing both LD- and HD-CSH, and eventually parts of the capillary porosity. In order to identify the porosity and pore size distribution of the individual phases, a superposition of Gaussians was

fitted to the pore volume vs. log pore radius distribution data obtained in BET testing, thus identifying the pore size clusters present in the paste. Using this method, at least 3 clusters could be identified with mean pore radii of 6 nm, 15 nm and 28 nm, respectively, nearly independent of the degree of hydration. Figure 3 (c) shows the pore volume contribution of the first two clusters (i.e. 6 nm and 15 nm), as determined by integrating the pore volume frequency distribution curves from zero up to 20 nm, which corresponds to the mean value plus three times the standard deviation of the second cluster. As can be seen, the BET results nearly coincide with the data obtained from mechanical testing, suggesting that the maximum pore size of HD-CSH is around 20 nm in radius. Comparing to maximum indentation depths observed in HD-CSH locations of 150 µm to 250 µm this observation seems plausible. The determined radius is also in good agreement with the threshold value for capillary pores as defined by Mindess & Young [31].

At this stage, we can conclude with regard to the origin of the creep behavior of hardened cement paste that it results mainly from the relative displacement of CSH-particles rather than from the internal rearrangement of internal CSH particles. To estimate the contribution of microcracks to the total creep deformation, we now turn to the individual creep responses. Some creep curve show irregularities such as a discontinuous load-displacement behavior or jumps (see Fig. 4, left). For all the analysis shown previously, these curves were discarded. However, these "irregular" curves do contain important information about the formation of microcracks. For each curve containing jumps, the total jump deformation was computed by summing the deformations of all the individual jumps and comparing them to the total creep deformation (including jumps). In this analysis, we only consider the jumps with a minimum height of 1 nm. As can be seen in Fig. 4 (right), only a negligible fraction of curves (< approx. 6 %) is afflicted with jump deformations, whereas the absolute majority of all the creep curves (i.e. 94 % to 98 %) does not show any jumps whatsoever. In case jumps do occur, they can contribute significantly to the measured creep deformation, however with the likeliness of large jumps to occur decreasing strongly. In conclusion, our data seems to indicate, that the formation of microcracks takes place but their contribution to the total creep response is negligible compared to the relative displacement of CSH-particles .

Fig. 4 Representative creep deformation vs. time curve (sample ξ_{NMR} = 0.22) with several jumps (left); cumulative probability function as a function of relative total jump deformation for different degrees of hydration (right)

4 Conclusions

In the present study, we have determined the microstructure and the mechanical properties of fresh cement paste over a broad range of degrees of hydration, spanning between ξ_{NMR} =0.2 and 0.75. Statistical nanoindentation coupled to Gaussian Mixture clustering algorithms have allowed us to identify the contributions of the LD-CSH and HD-CSH phases to the overall creep response of the cement paste. The results confirm that the CSH-matrix is composed of two major phases, namely LD- and HD-CSH phases. Their corresponding mechanical properties (H, M and C) and packing densities η increase for increasing degree of hydration. Moreover, the micromechanical model revealed that the packing density η of the nano-granular CSH particles is the sole parameter controlling the mechanical properties (i. e. H, M and C) of the CSH-phases. Hereby, equal η results in equal mechanical properties, independent of the type of CSH-phase considered (whether LD- or HD-CSH). Contrary to previous assumptions, it could be shown that the packing densities of LD- and HD-CSH are not constant, but evolve with increasing degree of hydration. Our results allow us to conclude that none of the three theories, which were previously introduced in the literature, can account alone for the macroscopic creep response of hardened cement paste. On the contrary, it appears that all three mechanisms proposed in the literature occur simultaneously, however at different time scales and with different intensity. As a key result, we have shown that the creep modulus C of hardened cement paste increases linearly with the packing density η of CSH particles, suggesting that the impact of intra-CSH-particle deformation upon the macroscopic response is negligible compared to that of relative displacement between CSH-particles (inter particle creep). For typical degrees of hydration, the latter phenomena appears to be the dominant mechanism responsible for the creep response at the macroscale, when the concrete is loaded. Finally, the analysis of jumps in the individual creep response to nano-indentation tests clearly shows that the contribution of microcracking to total creep is also of minor importance.

5 References

[1] Bjøntegaard, O.; Hammer, T. A.; Sellevold, Erik J: On the measurement of free deformation of early age cement paste and concrete. In: *Cement and Concrete Composites* 26 (2004), No. 5, pp. 427–435

[2] ACI Committee 231: *Report on Early-Age Cracking: Causes, Measurement, and Mitigation*, American Concrete Institute, 2010

[3] Bergström, S. G. ; Byfors, J.: Properties of concrete at early ages. In: *Materials and Structures* 13 (1980), Nr. 3, pp. 265–274

[4] Rostásy, F. S ; Krauß, M.: *Frühe Risse in massigen Betonbauteilen: Ingenieurmodelle für die Planung von Gegenmassnahmen* : Beuth, 2001

[5] Westman, G: Basic creep and relaxation of young concrete. In: *RILEM Proceedings* (1995), pp. 87–87

[6] Jennings, H. M.; Tennis, P. D.: Model for the developing microstructure in Portland cement pastes. In: *Journal of the American Ceramic Society* 77 (1994), No. 12, pp. 3161–3172

[7] Bullard, J. W.; Jennings, H. M.; Livingston, R. A.; Nonat, A.; Scherer, G. W.; Schweitzer, J. S.; Scrivener, K. L.; Thomas, J. J.: Mechanisms of cement hydration. In: *Cement and Concrete Research* 41 (2011), Nr. 12, pp. 1208–1223

[8] Diamond, S.; Bonen, D.: Microstructure of hardened cement paste—a new interpretation. In: *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993), Nr. 12, pp. 2993–2999

[9] Jennings, H. M.; Dalgleish, B. J.; Pratt, P. R. L.: Morphological development of hydrating tricalcium silicate as examined by electron microscopy techniques. In: *Journal of the American Ceramic Society* 64 (1981), No. 10, pp. 567–572

[10] Feldman, R. F.: Mechanism of creep of hydrated Portland cement paste. In: *Cement and Concrete Research* 2 (1972), No. 5, pp. 521–540

[11] Powers, T. C.: The thermodynamics of volume change and creep. In: *Matériaux et Construction* 1 (1968), No. 6, pp. 487–507

[12] Setzer, M. J.: *Oberflächenenergie und mechanische Eigenschaften des Zementsteins*, PhD thesis, TU Munich, Germany, 1972

[13] Wittmann, F. H.: Creep and Shrinkage Mechanisms. In: Bazant, Z. P.; Wittmann, F. H. (ed.): *Creep and Shrinkage in Concrete Structures* : John Wiley & Sons Ltd., 1982, pp. 129–161

[14] Anders, I.; Müller, H. S. (ed.): *Stoffgesetz zur Beschreibung des Kriech-und Relaxationsverhaltens junger normal-und hochfester Betone*. PhD thesis, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, Germany, 2012

[15] Zhang, J.; Scherer, G. W.: Comparison of methods for arresting hydration of cement. In: *Cement and Concrete Research* 41 (2011), No. 10, pp. 1024–1036

[16] Andersen, M. D.; Jakobsen, H. J ; Skibsted, J.: Characterization of white Portland cement hydration and the CSH structure in the presence of sodium aluminate by 27 Al and 29 Si MAS NMR spectroscopy. In: *Cement and Concrete Research* 34 (2004), No. 5, pp. 857–868

[17] Constantinides, G.; Chandran, K. S. R.; Ulm, F.-J.; Van Vliet, K. J.: Grid indentation analysis of composite microstructure and mechanics: Principles and validation. In: *Materials Science and Engineering A* 430 (2006), No. 1, pp. 189–202

[18] Oliver, W. C.; Pharr, G. M.: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. In: *Journal of materials research* 7 (1992), No. 6, pp. 1564–1583

[19] Oliver, W. C.; Pharr, G. M.: Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. In: *Journal of materials research* 19 (2004), No. 1, pp. 3–20

[20] Vandamme, M.: *The nanogranular origin of concrete creep - A nanoindentation investigation of microstructure and fundamental properties of calcium-silicate-hydrates*, PhD theses, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA, 2008

[21] Krakowiak, K. J.; Wilson, W.; James, S.; Musso, S.; Ulm, F.-J.: Inference of the phase-to-mechanical property link via coupled X-ray spectrometry and indentation analysis: Application to cement-based materials. In: *Cement and Concrete Research* 67 (2015), pp. 271–285

[22] Deutsches Institut für Normung (Ed.): DIN 66133:1993-06: *Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion*, Deutsches Institut für Normung, 1993

[23] Deutsches Institut für Normung, Deutsches Institut: *Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method (ISO 9277:2010)*, 2014

[24] Midgley, H.G.: The determination of calcium hydroxide in set Portland cements. In: *Cement and Concrete Research* 9 (1979), No. 1, pp. 77–82

[25] Constantinides, G.; Ulm, F.-J.: The effect of two types of CSH on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling. *Cement and Concrete Research* 34 (2004), No. 1, pp. 67–80

[26] Ioannidou, K.; Krakowiak, K. J.; Bauchy, M.; Hoover, C. G.; Masoero, E.; Yip, S.; Ulm, F.-J.; Levitz, P.; Pellenq, R. J.-M.; et al.: Mesoscale texture of cement hydrates. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 113 (2016), No. 8, pp. 2029–2034

[27] Abdolhosseini Qomi, M.; Krakowiak, K. J.; Bauchy, M.; Stewart, K.L.; Shahsavari, S.; Jagannathan, D.; Brommer, D. B.; Baronnet, A. ; Buehler, M. J ; et al.: Combinatorial molecular optimization of cement hydrates. In: *Nature Communications* (2014), DOI: 10.1038/ncomms5960

[28] Vandamme, Matthieu ; Ulm, F-J: Nanoindentation investigation of creep properties of calcium silicate hydrates. In: *Cement and Concrete Research* 52 (2013), pp. 38–52

[29] Powers, T. C.: The nonevaporable water content of hardened Portland-cement paste - Its significance for concrete research and its method of determination. In: *ASTM Bulletin* May (1949), pp. 68–76
[30] Miller, M.; Bobko, C.; Vandamme, M.; Ulm, F.-J.: Surface roughness criteria for cement paste nanoindentation. In: Cement and Concrete Research 38 (2008), No. 4, pp. 467–476
[31] Mindess, S.; Young, F. J.; Darwin, D.: Concrete. Prentice Hall, USA, 2003

Acknowledgements

Michael Haist gratefully acknowledges the Deutsche Forschungsgemeinschaft for funding this project under the grants HA 7917/1-1 and 1-2. Further he thanks Prof. Ulm and Prof. Pellenq, for hosting him as visiting scientist at the Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA.

Authors

M. Haist [1,*)], T. Divoux [2, 3)], J. Skibsted [4)],
H. S. Müller [1)], R. J. Pellenq [2, 5)] and F.-J. Ulm [2)]

1) Karlsruhe Institute for Technology, KIT, Karlsruhe, Germany
2) Massachusetts Institute of Technology, MIT, Cambridge, MA, USA
3) Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS, UMR, 5031, Pessac, France
4) Laboratory for Solid-State NMR Spectroscopy of Inorganic Materials, Interdisciplinary Nanoscience Center (iNANO) and Department of Chemistry, Aarhus University, Denmark
5) Multiscale Material Science for Energy and Environment, Massachusetts Institute of Technology, MIT, Cambridge, MA, USA
*) corresponding author: michael.haist@kit.edu

Frank Hlawatsch, Herbert Juling

Systematische mikroskopische Untersuchung der Abbindeprozesse in flugstaubhaltigen Betonen

1. Motivation und Zielsetzung

Steinkohlenflugasche, oder aufgrund ihrer Entstehung als „Flugstaub“ bezeichnet, wird nun seit 50 Jahren zur Herstellung von Beton eingesetzt. Ein wesentlicher Vorteil ergibt sich aus der überwiegend kugeligen Kornform, die die Herstellung von Betonen mit vergleichsweise geringem Wasseranspruch erlaubt. Zum anderen lassen sich sehr dichte und somit dauerhafte Betone herstellen, da der Flugstaub in Verbindung mit Portlandit aus dem hydratisiertem Zementstein weitere Phasen bildet, die letztlich eine Verdichtung der Matrix und eine Erhöhung der Festigkeitseigenschaften bewirkt.

Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen von Juling [1] gehen auf Initiative des 1999 verstorbenen Beton-Technologen Hans Scholz zurück, dessen Nachlass nach seinem Willen für die Erforschung der Flugstaubbetone eingesetzt werden soll. Die Arbeitsgemeinschaft Elektronenoptik (AEO) förderte in seinem Namen entsprechende wissenschaftliche Projekte, die die Wirkungsweise der Flugstäube auf die Matrixentwicklung untersuchen. Die hier vorgestellten Untersuchungen wurden 2009 abgeschlossen und sollen die Erkenntnisse über die Steinkohlenflugasche bestätigen bzw. ergänzen. Mit unterschiedlichen mikroskopischen Untersuchungsmethoden und Präparationstechniken wurde die Metamorphose der Flugstaubpartikel direkt im Reaktionsbereich eines ordinären zementären Systems für den Zeitraum eines Jahres verfolgt, um die für SFA stets angeführte Puzzolanität direkt im Gefüge zu ersehen, wobei nicht allein siliciumhaltige Hydratphasen betrachtet werden, sondern auch aluminiumhaltige.

2. Methodik / Prüfkörperherstellung

Für die Untersuchungen wurden die Proben auf verschiedenen Weise präpariert und unterschiedliche Mikroskope eingesetzt [1]. Junge Proben (7 Tage) wurden mit sehr hoher Abkühlgeschwindigkeit eingefroren (Cryo-Fixierung), um die Ausbildung von Eisstrukturen zu verhindern. Die Untersuchungen erfolgten dann in einem Rasterelektronenmikroskop bei ca. -130 °C. Für ältere Proben wurde dann allein die Cryo-Trocknung angewandt. Von allen Probenvarianten wurden nicht abgedeckte Dünnschliffpräparate zur Untersuchung im Polarisationsmikroskop, im Rasterelektronenmikroskop und mit der Elektronenstrahlmikrosonde angefertigt.

3. Untersuchungen

3.1 Flugstaub

Zur Durchführung der Untersuchungen wurden zwei unterschiedliche Flugstäube aus der Trockenfeuerung gewählt: vom Hersteller Bergkamen und Herne 4. Beide Stäube unterscheiden sich wesentlich im Aufbau. Der Flugstaub aus Herne 4 (Abb. 1) weist ein schmaleres homogenes Kornband aus wesentlich gleichmäßigeren runden Partikeln auf als das Material aus Bergkamen. Der Flugstaub aus Bergkamen enthält einen großen Anteil unregelmäßig geformter Partikel, deren Struktur z.T. an Blähton erinnert (Abb. 2).

Die mikroskopische Untersuchung der Flugstäube erfolgte mit Rasterelektronen-mikroskop und der Elektronenstrahl-Mikrosonde.

Abb. 1: Flugstaub *Herne 4;* REM-RE-Aufnahme am Dünnschliff

Abb. 2: Flugstaub Bergkamen REM-RE-Aufnahme am Dünnschliff

Beider Stäube sind hinsichtlich der Si- und Al-Verteilung ähnlich aufgebaut, beide Elemente sind innerhalb der Schlackekugeln gleichmäßig verteilt. Unterschiede wurden hinsichtlich der K- und Fe-Verteilung festgestellt. Der Flugstaub *Herne 4* zeigt eine deutlich höhere und gleichmäßiger verteilte Konzentration an Kalium als der Flugstaub aus *Bergkamen*. In letzterem sind nur in einzelnen Partikeln vergleichbare Kalium-Gehalte nachweisbar. Der Flugstaub *Bergkamen* enthält mehr Eisen, das sich in größeren Partikeln z. T. sehr stark konzentriert hat. Im Flugstaub *Herne 4* dagegen ist deutlich weniger Eisen enthalten, das sich in den kleineren Kugelfraktionen befindet.

3.2 Mechanische Prüfungen

Von allen hergestellten Chargen wurden die Druck- und Biegezugfestigkeiten nach DIN EN 196-1 [2] zu den vorgegebenen Prüfzeitpunkten nach 7, 28, 56, 90, 180, 360 Tagen ermittelt. In den Abb. 3 und 4 sind die Mittelwerte aus allen Messwerten für die Prüfkörper mit und ohne Flugstaubzugabe dargestellt. Die durchgezogenen Kurven stellen dabei die Mittelwerte aller Messwerte der Chargen ohne Flugstaub dar, die gestrichelten Kurven entsprechen den Mittelwerten der Chargen mit Flugstaub, wobei allerdings nicht nach Flugstaub-Herkunft differenziert wurde, da für beide Flugstaubarten *Herne 4* und *Bergkamen* keine signifikanten Unterschiede festgestellt wurden.

Abb. 3: Mittelwerte Biegezugfestigkeiten **Abb. 4:** Mittelwerte Druckfestigkeiten

3.3 Mikroskopische Untersuchungen

Nach 7, 28, 56, 90, 180 und 360 Tagen wurden die Proben entsprechend den jeweiligen Anforderungen präpariert und mikroskopisch untersucht. Die nachstehenden Abbildungen zeigen eine Auswahl der Resultate zum jeweiligen Prüfzeitpunkt.

Nach 7 Tagen

Die rasterelektronenmikroskopischen Abbildungen (Abb. 5, 6) im Cryo-REM nach 7 Tagen zeigen, dass die Oberfläche der in die Matrix eingebundenen Schlackekugeln keine Ätzstrukturen aufweist. Zu diesem Zeitpunkt wird daher noch keine chemische Wechselwirkung erwartet. Der Kontaktbereich zwischen Flugstaubkorn und Matrix macht deutlich, dass die glatte Oberfläche der Kugel als Keimfläche für die Bildung von nanometerfeinen Silikathydraten wirkt. Im RE-Bild (Abb. 6) ist diese Hydratphase durch die niedrige Ordnungszahl kaum zu erkennen. Auf diese dünnen Schichten sind größere Portlanditkristalle ($Ca(OH)_2$) aufgewachsen. Es bestätigt sich hier die Theorie von Blaschke [3], dass die Oberflächen als ideale Keimfläche für topochemisches Wachstum wirken.

Abb. 5: Abb. 7: Flugstaub *Herne 4;* REM-Aufnahme am Cryo-Bruch nach 7 Tagen, [Cryo-REM, SE]

Abb. 6: Flugstaub *Herne 4;* REM-Aufnahme am Cryo-Bruch nach 7 Tagen [Cryo-REM, RE]

Nach 28 Tagen

Obwohl nach 28 Tagen die Bildung der Bindemittelmatrix sehr weit vorangeschritten ist, wurden bei den Proben die verschiedenen Trocknungspräparationen durchgeführt. Es zeigte sich, dass eine Cryo-Fixierung gemäß [1] mit anschließender Cryo-REM-Untersuchung nicht mehr nötig war, sondern die Cryo-Trocknung ausreichte. In Abb. 7 und 8 ist ein typisches Erscheinungsbild einer Schlackekugel nach Bruchpräparation abgebildet. Es haben sich auf der Oberfläche Sekundärprodukte gebildet, die nach Form und Hinweisen aus EDX-Analysen möglicherweise aus Portlandit ($Ca(OH)_2$) bestehen. Anätzungen der verbliebenen Oberfläche sind nicht zu erkennen. Am oberen rechten Rand der Flugstaubkugel in Abb. 7 (roter Pfeil) ist ein dünner Spalt zwischen Bindemittel und der Oberfläche der Kugel zu erkennen. Möglicherweise hat sich darin übersättigte Porenlösung angesammelt, die zu diesen Auskristallisationen führte. Ansonsten bestätigt sich die Beobachtung aus den Abb. 5 und 6, dass sich am Übergang zur Schlackekugel ein feinkristallines Bindemittel gebildet hat.

Abb. 7: Flugstaub Herne 4, 07M1337_051, cryo-getrocknet nach 28 Tagen, Sekundärprodukte auf den FS-Oberflächen [REM, SE]

Abb. 8: Flugstaub Herne 4; 07M1337_054; cryo-getrocknet nach 28 Tagen [REM, RE]

Abbildung 9 zeigt eine ähnliche Situation, aufgenommen am Dünnschliffpräparat.

Abb. 9: Flugstaub *Herne 4* nach 28 d, Dünnschliffpräparat [REM, RE]

Abb. 10: Flugstaub *Herne 4* nach 56 d; [REM, SE]

Nach 56 Tagen

Im weiteren Verlauf erhöht sich die Dicke der aufgewachsenen Kruste (Abb. 10), wobei auf der Oberfläche der Flugstaubkugel noch immer keine Anätzung erkennbar ist. Der Spalt zwischen Kugel und Matrix ist ebenfalls noch vorhanden. Das gilt zumindest für die Schlackekugeln, die eine ähnliche Zusammensetzung haben, wie sie in den obigen Beispielen (7 und 28 Tage) betrachtet wurden.

Es fallen zu diesem Zeitpunkt ebenfalls Flugstaubkugeln auf, bei denen eine aufgewachsene Kruste noch weitgehend fehlt. Die Zusammensetzung dieser Kugeln zeigt erhöhte K- und Si-Gehalte. Die Zusammensetzung spielt also offenbar mit eine entscheidende Rolle beim chemischen Verhalten während der Abbindung.

Nach 90 Tagen

Nach 90 Tagen verdeutlichen sich die Unterschiede der Wachstumsvorgänge an den unterschiedlich zusammengesetzten Schlackekugeln. Flugstaubkugeln sind gänzlich von einer Kruste umhüllt, hier ist der Spalt mit Einlagerungen bzw. Reaktionsprodukten geschlossen, während bei anderen Partikeln das Kristallwachstum auf den Flugstaubkugeln gerade erst einzusetzen scheint.

Abb. 11 zeigt ein Beispiel einer fast komplett umwachsenen Kugel scheinbar mit sekundären feinkristallinen Wachstumsprodukten gefülltem Spalt. Die durchschimmernde Oberfläche der Flugstaubkugel zeigt noch keine Ätzstrukturen.

Nach 180 Tagen

Nach 180 Tagen ist nun eine deutliche Ätzstruktur auf der Oberfläche zu erkennen (Abb. 12). Der nach 28 Tagen aufgefallene Spalt ist komplett verfüllt, und erzeugt offensichtlich eine innige Verbindung zwischen Kugel und Bindemittelmatrix.

20kV, AEOII_008 90T cryo-getr. 3 µm

Abb. 11: Flugstaub *Herne 4 nach 90 d* Cryo-Trocknung, [REM, SE]

20kV, AEOII_008 180T 10 µm

Abb. 12: Flugstaub *Herne 4 nach 180 d* Cryo-Trocknung, [REM, SE]

Nach 360 Tagen

Die bislang beobachteten Entwicklungen setzen sich weiter fort und sind nach einem Jahr an fast jeder Kugel erkennbar. Abb. 13 zeigt ein Beispiel einer Flugstaubkugel mit angeätzter Oberfläche, erzeugt bei der Bruchpräparation. Die Einbindung der

Schlackekugeln in die Bindemittelmatrix ist nun so kraftschlüssig, dass bei der Präparation spröde Bruchflächen entstehen, die den Blick auf den Querschnitt von Kugeln erlauben.

Untersuchungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde am Dünnschliffpräparat zeigen wieder Inhomogenitäten in der Elementzusammensetzung, die offenbar Einfluss auf die Anlösung des Schlackeglases haben. Bereits im Rückstreuelektronenbild (Abb. 14) erkennt man dunkle Bereiche in der Kugel (insbesondere in der linken Hälfte), die auf Unterschiede in der mittleren Ordnungszahl zurückzuführen sind. Mit der Mikrosonde wird an diesen Stellen ein hoher Silizium-Gehalt gemessen, während Aluminium, Kalium und Eisen gänzlich fehlen. Dort ist die Kugel deutlich geringer angelöst als an der restlichen Oberfläche. Im unteren rechten Bereich des Kugelquerschnitts ist eine Anreicherung an Aluminium nachweisbar (Abb. 16), während Eisen dort verarmt ist. Auch diese Zusammensetzung führt zu einer geringeren Anlösung der Flugstaubkugel. Silizium hat hier zu keiner Sekundärbildung beigetragen (Abb. 15).

Abb. 13: Flugstaub *Herne 4 nach 360d*
Cryo-Trocknung [REM, SE]

Abb. 14: Flugstaub *Herne 4 nach 360 d*
Dünnschliff [REM, RE]

Abb. 15: Flugstaub ***Herne 4*** nach 360 d;
Siliziumverteilung; Mikrosonden-Mapping
[WDX,15 keV,$2x10^{-8}$A,1000x1000,20 ms]

Abb. 16: Flugstaub *Herne 4 nach 360 d,*
Aluminiumvert.; Mikrosonden-Mapping
[WDX,15 keV,$2x10^{-8}$A,1000x1000,20ms]

4 Zusammenfassung

Bei Verwendung von Flugstaub im Beton wird eine Erhöhung der Endfestigkeit gegenüber Betonen ohne Flugstaub erreicht. Das ist lange bekannt und wurde auch in diesem Projekt durch systematische Bestimmung der Biegezug- und der Druckfestigkeiten bis zu einem Alter von einem Jahr nachgewiesen. Die mangelnde Frühfestigkeit flugstaubhaltiger Betone kann man recht plausibel auf den verminderten Anteil an Zement (75 M-%) in den verwendeten Rezepturen zurückführen. Für die Frühfestigkeit ist die Hydratation der Zementklinker mit der Bildung von Calciumsilikathydraten entscheidend, und davon stehen zu Beginn der Abbindung weniger zur Verfügung. Im Laufe der ersten 56 Tage holt der flugstaubhaltige Beton bezüglich der Festigkeitsentwicklung allerdings auf und übersteigt danach die Werte der Betone ohne Flugstaub.

Grundsätzliche Unterschiede zwischen beiden untersuchten Flugstäuben hinsichtlich ihrer Gefüge-Entwicklung konnten nicht festgestellt werden. Im mikroskopischen Bild der gesamten Versuchsserie erkennt man eindeutig, dass die Oberfläche der Flugstaubkugeln als ausgedehnte heterogene Keimfläche für die Bildung nanometerfeiner, kristalliner Calciumsilikathydrat-Fasern (CSH) wirkt, die anfangs senkrecht zur Oberfläche auf-, jedoch nicht aus dem Schlackeglas herauswachsen. Die von Scholz & Blaschke in [3] beschriebene nanometerdünne KASH-Membran ("Kalium-Aluminium-Silikat-Hydrogel") auf der Oberfläche der Flugstaubkugeln konnte mit den Auflösungen der hier verwendeten Abbildungsverfahren nicht nachgewiesen werden, wenngleich Hinweise aus gezielt angefertigten EDX-Analysen darauf hindeuten. Diese indirekte CSH-Bildung besitzt aber eine entscheidende Bedeutung für die Entwicklung des Gefüges, die zu einer dichteren und festeren Bindemittelmatrix führt.

Anhand der Gefügeuntersuchungen kann verfolgt werden, dass die je nach Zusammensetzung der Flugstaubpartikel unterschiedlich starke Ausbildung der Kruste die anfängliche Minderfestigkeit gegenüber der Kontroll-Rezepturen ohne Flugstaub kompensiert.

Mit großem Interesse wurde bei der Langzeitmessung verfolgt, dass im hohen Alter von mehr als 90 Tagen bis zu den verfolgten 360 Tagen die Festigkeiten, insbesondere die Biegezugfestigkeit, noch weiter ansteigen. Die Erklärung dafür wird darin gesehen, dass die Ausbildung der Krusten umfänglicher wird und auch bei anfänglich nicht reaktiven Flugstaubpartikeln einsetzt und die erkennbare Anlösung der Oberflächen erst etwa in diesem Alter Wirkung zeigt sowie Phasenneubildungen in der Kruste und in deren Umgebung forciert.

Beobachtet wurde, dass während der Hydratation des Zements ein Schwindspalt zwischen Flugstaubkugel und härtender Matrix entsteht und sich i. W. mit Porenflüssigkeit und überwiegend Calciumhydroxid füllt (ergibt sich aus Kristallstruktur und Calciumgehalt). Diese „Kruste“ wirkt möglicherweise für den Zugang weiterer Porenlösung aus dem Zementstein als Barriere. Im Zuge der Reaktion über 90 Tage hinaus bis zum Alter von 360 Tagen sind im Reaktionssaum, dem früheren Spalt, Neubildungen zu erkennen, die Silizium, Aluminium, Eisen und z.T. Schwefel enthalten. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesen Neubildungen um calcium-aluminathaltige bzw. calcium-aluminat-ferrit-haltige Verbindungen sowie Ettringit. Möglicherweise führt die fortschreitende Kristallisation dieser Phasen zu einer erhöhten Zugänglichkeit für die Porenlösung zur Flugstauboberfläche, die das Anätzen dann relativ spät forciert und so für die Bildung weiterer Phasen im Spalt bzw. im angrenzenden Matrixbereich sorgt. Der

Verbund zwischen der Flugstauboberfläche, Kristallschicht und der umgebenden Matrix wird kraftschlüssiger. Somit ließe sich die späte Steigerung der Biegefestigkeit erklären.

Auffallend ist die unterschiedlich schnelle und unterschiedlich mächtig ausgebildete Form der Kruste. Während der gesamten Untersuchungen wurde an Flugstaubpartikeln mit hohem Siliziumgehalt in der zementären Matrix beobachtet, dass hier ein nur geringes Krustenwachstum bzw. Reaktionsvermögen der Kruste erfolgt. Somit wird bestätigt, dass die Zusammensetzung der einzelnen Partikel einen großen Einfluss auf die Reaktivität der Flugstaubpartikel hat.

Für die Anätzung der Flugstaubkugeln ist die Alkalilauge in der Porenlösung verantwortlich. Calciumhydroxid-Lösung und artifizielle Porenlösung hatten in den Versuchen an reinem Flugstaub keinen Effekt. Das wurde bereits von Hüttl [4] diskutiert, der feststellte, dass der pH-Wert 12,6 einer gesättigten $Ca(OH)_2$-Lösung nicht ausreicht, eine Anlösung der Flugstaubkugeln stattfinden zu lassen. Erst bei höheren pH-Werten über 13 (wie z.B. durch Alkalilauge mit pH 13,6) werden die Schlackekugeln angelöst. Ergänzende mikroskopische Untersuchungen am Rande der vorgestellten Untersuchungen bestätigten diese Beobachtungen [1]. Hüttl [4] folgert daraus, dass die Reaktion der Steinkohlenflugasche im strengen Sinne nicht der Definition des Begriffs „puzzolanisch” anzusprechen ist, sondern schlägt statt dessen den Begriff „Alkali-induzierte puzzolanische Reaktion“ vor. Die in dieser Versuchsserie gewonnenen Erkenntnisse unterstützen den von Hüttl vorgeschlagenen Reaktions-Begriff.

5 Literatur

1 Juling, H.: Systematische mikroskopische Untersuchung der Abbindeprozesse in flugstaubhaltigen Betonen; Abschlussbericht 2009

2 DIN EN 196-1: Bestimmung der Festigkeit; Deutsche Fassung EN 196-1:2005

3 Scholz, H.; Blaschke, R.:
KASH-hydrogel: the durable mineral phase of fly-ash blended concrete Tagungsband zum Second International Symposium ´Ash – a Valuable Resource´, 21.-23.02.1994, Johannesburg (South Africa), S.607-622 (1994)

4 Hüttl, R.: Der Reaktionsmechanismus von Steinkohleflugasche als Betonzusatzstoff, Dissertation Technische Universität Berlin, 2000

Verfasser:

Dipl.-Ing. F. Hlawatsch; Dr.-Ing. H. Juling
Amtliche Materialprüfungsanstalt der Freien Hansestadt Bremen;
Geschäftsbereich des Leibniz-Institut f. Werkstofforientierte Technologien - IWT
Paul-Feller-Straße 1; 28199 Bremen

Jansen, D.

The early hydration of OPC studied by a complete mass balance approach: Combination of insitu XRD, heat flow calorimetry, ^{1}H-NMR and pore solution analysis

1. Introduction

Adsorbed ions are discussed to play a key role during hydration of Ordinary Portland Cement (OPC). Firstly, the reaction of C_3A is discussed to be blocked until sulfate depletion occurs during OPC hydration. Secondly, for the adsorption of polymeric additives such as superplasticizers or charged polymer particles very often Ca^{2+} is discussed to be necessary to act as bridging ion in order to explain the adsorption of negatively charged polymers on negatively charged cement phases [1]. Here, a complete mass balance approach was applied in order to get a quantitative idea about the amount of adsorbed ions highly time resolved during the early hydration of OPC [2].

2. Experimental

A white cement 52.5 R was used for the experiments (Alite 58 %, Belite 23 %, C_3A 7.5%, Gypsum 0.3 %, Bassanite 3.8 %, Anhydrite 2 %, Calcite 2.8 %, Syngenite 0.9 %). All experiments were performed using a w/c ratio of 0.5 and at 23 °C.

In-situ XRD was performed using an external standard method [3] in order to quantify the consumption of anhydrous cement phases and the formation of hydrate phases. ^{1}H-NMR was used [4] in order to verify the findings from XRD by comparing both methods quantitatively and in order to quantify the amount of free water. Pore solution analysis was performed in order to quantify the dissolved species in the mixing water. The concentrations for each ion obtained from ICP-MS analysis of the pore water extracted from the cement paste was normalized to absolute amounts by taking in account the free water in the paste obtained from ^{1}H-NMR.

Adsorbed ions were calculated as follows (respectively for Ca^{2+}, SO_4^{2-}, $Al(OH)_4^-$:)

Adsorbed ions = Dissolved ions – precipitated ions – ions in pore solution

To this end all quantities in the equation presented were normalized to the same unit, namely $g/100g_{cement\ paste}$

.

3. Results and Discussion

The combination of all methods shows that it is possible to quantify adsorbed ions during OPC hydration highly accurate [2]. Especially the adsorption of the ions Al^{3+} (in alkaline pore solution $Al(OH)_4^-$) and SO_4^{2-} shows a relation to the sulfate depletion during OPC hydration. Ca ions are also adsorbed but do not show a relation to the sulfate depletion.

Figure 1 shows that during sulfate depletion peak (which follows after final consumption of sulfate carrier and sulfate from pore solution) the following reactions take place:

- Faster ettringite precipitation
- Renewed fast dissolution of C_3A
- Faster consumption of sulfate and aluminium from surface

Fig. 1: Results from the complete mass balance approach for the sulfate ions (SO_4^{2-}, calculated as SO_3) and the relation to sulfate depletion peak during OPC hydration

5. References

[1] X. Kong, J. Pakusch, D. Jansen, S. Emmerling, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffer,Effect of polymer latexes with cleaned serum on the phase development of hydrating cement pastes, Cem. Concr. Res. 84 (2016) 30–40.

[2] D. Jansen, Ch. Naber, D. Ectors, Z. Lu, X.-M. Kong, F. Goetz-Neunhoeffer, J. Neubauer, The early hydration of OPC investigated by in-situ XRD, heat flow calorimetry, pore water analysis and ^{1}H-NMR: Learning about adsorbed ions from a complete mass balance approach, Cem. Concr. Res. 109 (2018) 230-242

[3] D. Jansen, F. Goetz-Neunhoeffer, C. Stabler, J. Neubauer, A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 602–608. doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.004.

[4] D. Ectors, F. Goetz-Neunhoeffer, W.-D. Hergeth, U. Dietrich, J. Neubauer, In situ ^{1}HTD-NMR: quantification and microstructure development during the early hydration of alite and OPC, Cem. Concr. Res. 79 (2016) 366–372.

Corresponding authors:

Dr. Daniel Jansen
FAU Erlangen
Mineralogy
Schlossgarten 5a
91054 Erlangen
daniel.jansen@fau.de

Sarah Leinitz, Wolfram Schmidt, Berta Mota, and Claudia Crasselt

Einfluss der wässrigen Phase von Zementleim und Polycarboxylatethern auf die Rheologie und die frühe Hydratation von Zement

1. Einleitung

Die Rheologie von fließfähigen zementären Systemen mit Polycarboxylat-basierten Fließmitteln (PCE) wird von einer Vielzahl parallel stattfindender Effekte beeinflusst. Unter anderem finden Wechselwirkungen zwischen Polymeren und den Ionen in der flüssigen Phase des Zementleims und frühen Reaktionsphasenbildung statt, zeitabhängige und kompetitive Adsorption von Polymeren und Sulfationen, Phasenbildung in der wässrigen Phase sowie morphologische Veränderungen der Partikeloberflächen [1-6]. Die meisten Effekte darunter sind unmittelbar mit der frühen Zementhydratation gekoppelt, die von abwechselnden Lösungs- und Fällungsprozessen bestimmt wird [7, 8]. Das permanente Ungleichgewicht in der wässrigen Phase sowie die mit der anfänglichen Hydratation verbundenen Veränderungen der Partikeloberflächen sorgen dafür, dass rheometrische Messungen von Zementleimen mit sehr großen Streuungen einhergehen. Dies ist in Gegenwart von PCE besonders problematisch, da diese sehr stark mit allen verfügbaren Oberflächen wechselwirken [9-12]. Deshalb sollen in der dargestellten Studie Zementleime in unterschiedlichen wässrigen Phasen in Gegenwart und ohne PCE untersucht werden, um zu beobachten, welche Rolle kleine und kleinste Hydratphasen in der wässrigen Phase spielen.

2. Experimentelle Untersuchungen

Als Materialien wurde ein Portlandzement (CEM I 42,5 R) mit einem Blainewert von 4100 cm²/g und einer Reindichte von 3100 kg/m³ verwendet. XRF Messungen ergaben die folgende Oxidzusammensetzung: 68,7% CaO, 16% SiO2, 4,1% $Al2O_3$, 3,4% SO_3, 2,7% Fe_2O_3, 1,6% MgO, 2,1% K_2O, 0,8% Na_2O, 0,5% SrO.
Für die rheologischen Untersuchungen wurden Leime aus 837 g Zement mit 330 g der wässrigen Phase hergestellt, so dass sich eine Feststoffvolumenfraktion von 0,45 ergibt. Als Fließmittel wurde ein pulverförmiges PCE für Trockenmörtelanwendungen eingesetzt. Dieses wurde schrittweise während der Rheometermessungen bis zu einer Maximaldosierung von 0,4% bezogen auf das Feststoffgewicht dosiert.
Die folgenden Wasserfeststoffsysteme wurden mit und ohne PCE untersucht:

a) Referenzsystem (UZ-W) :
Zement wurde mit entionisiertem Wasser angemischt

b) Vorhydratisierter Zement (VZ-VZ):
Der Zement wurde zunächst mit einem Wasserzementwert von 2,0 angemischt und für 10 Minuten stehen gelassen. Im Anschluss wurde der Leim durch einen Filter mit 8-12 µm Partikelrückhaltevermögen geleitet, so lange, bis der auf dem Filter verbleibende Leim eine Feststoffvolumenfraktion von 0,45 hatte. Die hierfür erforderliche Zeit betrug in etwa 55 Minuten. Es wurde davon ausgegangen, dass wesentliche Reaktionsphasen und kleine Hydratationsphasen, die in der wässrigen Phase gebildet wurden durch den Filter entfernt wurden, so dass die Zementpartikel vorhydratisiert sind, die wässrige Phase aber weniger Partikel enthält, als im Referenzsystem.

c) Unhydratisierter Zement in der wässrigen Phase von Zementleim (UZ-WZ)
   Zunächst wurde von einem Zementleim gleichen Zements bei Φ=0,45 die wässrige Phase gewonnen. Diese wurde dann bei Φ=0,45 mit unhydratisiertem Zement gemischt. Es war bekannt, dass die gefilterte wässrige Phase Syngenit ausbildet. Hierdurch konnte ein Zementleimsystem abgebildet werden, welches bereits Partikel in der wässrigen Phase enthält.

Die rheometrischen Untersuchungen wurden mit einem Couetterheometer (Schleibinger Viskomat NT) durchgeführt. Es wurde ein Zementleimrührer verwendet, der die Masse homogen hält, aber keine laminare Strömung erzeugt. Deshalb können aus den Messrampen keine physikalischen Kenngrößen für die Fließgrenze und die plastische Viskosität generiert werden. Dennoch entsprechen der Achsenabschnitt und die Steigung des Drehmomentgradienten über die Umdrehungsgeschwindigkeit qualitativ den Kenngrößen Fließgrenze und plastische Viskosität.
Während der Messung bei 240 U/min wurde nach anfänglichen 10 Minuten ohne Zusatzmittel alle 5 Minuten schrittweise PCE zugegeben. Die Prozedur ist Abb. 1 zu entnehmen. Die hohe Drehzahl gewährte eine gute Durchmischung des Zusatzmittels. Zur Beobachtung des Effekts von PCE wurden lediglich die letzten Messwerte des Plateaus herangezogen, in denen das Drehmoment konstant war, so dass keine Verfälschungen durch den Mischprozess zu befürchten sind.

Abb. 1: Messprofil für Rheometermessungen mit Zugabezeiten des PCEs

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem Zeiss EVO MA 10 durchgeführt. Für die Proben wurden ca. 0,6 g der jeweiligen Leime entnommen und mit Isopropanol gespült um die Hydratation zu stoppen. Weitere Details zum Vorgang können der Literatur entnommen werden [13, 14].

Die Wärmeflusskalorimetrie wurde mit einem Thermometrics TAM Air an 15 g Probemengen durchgeführt. Die Leime ohne PCE wurden unmittelbar nach dem Mischen entnommen und bereits nach wenigen Minuten gemessen. Die Leime mit PCE wurden nach den rheometrischen Messungen entnommen, so dass bei Messbeginn ca. 50 Minuten seit der Wasserzugabe vergangen waren.

3. Darstellung der Ergebnisse und Diskussion

3.1. Rasterelektronische Betrachtung der Partikeloberflächen

Die Abbildungen 2-4 zeigen den Einfluss der unterschiedlichen wässrigen Phasen bzw. Vorbehandlungen des Zements auf die Oberflächen. Die folgenden Aussagen können getroffen werden:

- Alle Proben weisen als Hydratationsphasen vor allen Dingen C-S-H, Ettringit und Portlandit auf.
- In allen Leimen kann in Gegenwart von PCE mehr Ettringit beobachtet werden. Dies bestätigen auch die Ergebnisse vorangegangener Untersuchungen [15, 16].
- Unabhängig der Vorbehandlung des Zements ist die Oberflächenstruktur aller Proben ähnlich.
- Bei der Referenzprobe (Abb. 2a) können sowohl Hydratationsphasen beobachtet werden, die von der Oberfläche aufgewachsen sind, also auch solche, die auf der Oberfläche anlagern – möglicherweise aus der wässrigen Phase.
- In der Gegenwart von PCE (Abb. 2b) scheint mehr Ettringit auszufallen als im Referenzleim.
- Im vorhydratisierten Leim (Abb. 3a) scheinen weniger Hydratationsphasen als in der Referenz aufzutreten, und diese sind auch kleiner als in der Referenz
- Auch in den vorhydratisierten Leimen mit PCE (Abb. 3b) scheinen im Vergleich zum Leim ohne PCE mehr und dickere Ettringitkristalle vorzukommen – ähnlich dem Referenzleim.
- Im Leim des unhydratisierten Zements in Gegenwart von vorgesättigter wässriger Phase von Zementleim können ohne und mit PCE lange Nadeln beobachtet werden (Abb. 4a und 4b). Ihre Morphologie sowie EDX-Messungen deuten darauf hin, dass es sich dabei um Syngenit handelt. Die Nadeln erscheinen als seien sie nur auf der Oberfläche angelagert, so dass angenommen werden kann, dass diese in der wässrigen Phase ausgefällt wurden.
- Auch im Falle des unhydratisierten Zements mit vorgesättigter wässriger Phase eines Zementleims, scheint die Gegenwart von PCE die Bildung von Ettringit zu beschleunigen.

3.2. Rheologie der Zementleime

Abb. 5 zeigt die Mittelwerte der letzten zehn Drehmomentmessungen der Plateauphasen (s. Abb. 1). In allen Systemen kann beobachtet werden, wie mit zunehmender PCE-Dosierung das Drehmoment herabgesetzt wird, bis ein Minimalwert erreicht wird, bei dem eine weitere PCE-Dosierung keine Verringerung der Viskosität mehr mit sich bringen kann. Die zur Erreichung des Minimalwerts erforderliche PCE-Dosierung liegt für die Leime UZ-W und VZ-VZ bei ca. 0,1%, während sie für Leim UZ-WZ, der mit frischem Zement in wässrigen Phase eines Zementleims eine Dosiermenge von 0,2% erforderlich wurden. Die höchsten Drehmomente wurden für UZ-WZ gemessen, die geringsten für VZ-VZ.
Abb. 6 zeigt den Achsenabschnitt, der sich aus den absteigenden Rampen unter Annahme einer linearen Annäherungsfunktion ergibt. Da das lineare Verhalten eine Vereinfachung ist, werden die Werte zum Teil negativ, was physikalisch nicht möglich ist. Dennoch entsprechen, geringere Achsenabschnittswerte geringeren Fließgrenzen. Im

Hinblick auf die Fließgrenze verhalten sich die Leime UZ-W und VZ-VZ gleich, während zum Erreichen des Minimums für den Leim UZ-WZ höhere PCE-Dosierungen erforderlich werden. Der Endwert der Achsenabschnitte ist aber für alle drei Leime ähnlich gering. Dies ist anders im Falle der Steigung, die der Viskosität entspricht (Abb. 7). Hier weist der Leim UZ-WZ deutlich höhere Werte auf als die Referenz UZ-W, während der Leim VZ-VZ deutlich geringere Werte als die Referenz UZ-W aufweist.
In allen Systemen scheinen die Eigenschaften der Oberflächen sowie der wässrigen Phase vor allen Dingen die plastische Viskosität zu beeinflussen, während die Fließgrenze zwar in Bezug auf die erforderliche Sättigungsdosiermenge zur Erreichung der minimalen Fließgrenze beeinflusst wird, nicht aber die Fließgrenze selber sobald die Sättigungsmenge erreicht ist. Die höhere Dosiermenge ist auf die größere Oberfläche zurückzuführen, die insbesondere durch die Syngenitnadeln eingetragen werden. Sobald diese aber vollständig belegt sind, wirken sich diese Nadeln aber kaum mehr auf die Fließgrenze aus.
Sobald infolge der PCE-Dosierung anziehende Wechselwirkungen der Partikel effektiv unterbunden werden können wird folglich vor allen Dingen die plastische Viskosität beeinflusst. Diese hängt hauptsächlich von der Feststoffvolumenfraktion und der Mobilität der Partikel untereinander ab. Im Falle des Leims VZ-VZ wird angenommen, dass ein entscheidender Teil der in wässriger Phase gebildeten Kristalle durch den Filterungsprozess entnommen wurde. Infolge der geringeren Anzahl an Partikeln in der wässrigen Phase wird die Viskosität merklich herabgesetzt. Hinzu kommt, dass die anfängliche Hydratation, die im Referenzsystem UZ-W nach Wasserzugabe stattfindet, bereits stattgefunden hatte, so dass die Feststoffvolumenfraktion im Leim VZ-VZ nach Wasserzugabe möglicherweise höher ist. Umgekehrt führt die Gegenwart der Syngenitkristalle im Leim UZ-WZ zu deutlich höheren Viskositäten aufgrund vermehrter Partikelstöße im System.

3.1. Isotherme Wärmeflusskalorimetrie

Die Wärmeflusskurven der Mischungen über die ersten 45 h werden in Abb. 8 dargestellt. In Abwesenheit von PCE ist der Kurvenverlauf deutlich unterhalb der Referenzmischung. Die geringere Wärmemenge kann durch die geringere Feststoffvolumenfraktion sowie die geringere Menge an Hydratationsphasen in wässriger Phase erklärt werden. Auch in Gegenwart von PCE kann dieser Effekt beobachtet werden, aber hinzu kommt eine ausgeprägte Verzögerung der Hydratation. Es konnte zuvor gezeigt werden, dass die frühe Ettringitbildung in Gegenwart von PCE den Erstarrungszeitraum signifikant beeinflussen kann, da Ettringit der wässrigen Lösung hohe Mengen an PCE entzieht, welche dann bei der C-S-H-Bildung nicht mehr interferieren können [15, 17]. Hier führt der umgekehrte Prozess zur Verzögerung. Im Leim VZ-VZ sind einige in wässriger Phase gebildete Kristalle entfernt, so dass relativ zur Referenzmischung höhere Mengen an PCE in wässriger Phase verfügbar sind, die in der beschleunigten Hydratationsphase mit der C-S-H-Bildung wechselwirken können.
Der Leim UZ-WZ zeigt sowohl mit als auch ohne PCE schnellere und höhere Wärmefreisetzungsraten. Aufgrund der höheren Anzahl an Partikeln in wässriger Phase, findet die Gesamtreaktion schneller statt. Die in Abb. 6 dargestellt höhere Sättigungsdosiermenge führt darüber hinaus dazu, dass aufgrund der höheren Adsorption von PCE auf den Syngenitkristallen bei gleicher PCE-Dosierung relativ zum Referenzsystem UZ-W weniger PCE in wässriger Lösung verbleibt und mit der C-S-H-Reaktion wechselwirken könnte. Obwohl die PCE-Moleküle eine höhere Affinität zu Ettringit haben, ist es wahrscheinlich, dass diese auch an Syngenit adsorbieren [1].

Abb. 2a: Unhydratisierter Zement gemischt mit Wasser, ohne PCE nach 30min

Abb. 2b: Unhydratisierter Zement gemischt mit Wasser, mit 0,4% PCE nach 70min

Abb. 3a: Gefilterter, vorhydratisierter Zement gemischt mit Wasser, ohne PCE nach 80min

Abb. 3b: Gefilterter, vorhydratisierter Zement gemischt mit Wasser, mit 0,4% PCE nach 120min

Abb. 4a: Unhydratisierter Zement gemischt mit wässriger Lösung von Zementleim, ohne PCE nach 30min

Abb. 4b: Unhydratisierter Zement gemischt mit wässriger Lösung von Zementleim, mit 0,4% PCE nach 70min

Abb. 5: Mittelwerte der Momente der letzten 10 Werte der jeweiligen Plateuphasen für UZ-W, VZ-VZ und UZ-WZ in Abhängigkeit der PCE Dosierung

Abb. 6: Ermittelter Achsenabschnitt unter Annahme einer Bingham-Funktion für UZ-W, VZ-VZ und UZ-WZ in Abhängigkeit der PCE Dosierung zur Einschätzung der Fließgrenze

Abb. 7: Steigung der Fließkurve unter Annahme einer Bingham-Funktion für UZ-W, VZ-VZ und UZ-WZ in Abhängigkeit der PCE Dosierung zur Einschätzung der Viskosität

Abb. 8: Isotherme Wärmeflusskalorimetrie über 48 h für die Systeme UZ-W, VZ-VZ und UZ-WZ mit und ohne PCE

4. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Es wurden rheometrische und kalorimetrische Untersuchungen an Flüssig-Feststoffsystemen bei einer Feststoffvolumenfraktion von 0,45 in unterschiedlichen Modifikationen durchgeführt. Neben einer Referenzmischung unterschieden sich die Vergleichsmischungen insbesondere in Anzahl und Größe der Partikel in wässriger Lösung.

- Für den Leim mit vorhydratisiertem Zement, bei dem das Überschusswasser abgefiltert wurde, kann davon ausgegangen werden, dass kleine in wässriger Phase befindliche Partikel abgefiltert wurden. Darüber hinaus war die Anfangsreaktion zum Zeitpunkt der Messung bereits abgeschlossen. Dies führte im Vergleich zur Referenz in Gegenwart von PCE zu deutlich geringeren plastischen Viskositäten. Die Fließgrenze war kaum betroffen. Die bei der Hydratation freigesetzte Wärmemenge wurde durch die Abwesenheit von Partikeln in wässriger Phase reduziert, und insbesondere in Gegenwart von PCE aufgrund der höheren Menge an nicht adsorbierten Polymeren verzögert.
- Für den Leim, der mit frischem Zementpulver aber Syngenit-haltiger wässriger Phase eines Zementleims angerührt wurde, wurden deutlich höhere plastische Viskositäten in Gegenwart von PCE gemessen. Dies ist auf die großen Syngenitnadeln in wässriger Phase zurückzuführen, die mit den Zementpartikeln wechselwirken und die Partikelmobilität einschränken. Die PCE-Dosierung bei der die minimale Fließgrenze erreicht wurde war höher als bei den anderen Vergleichsmischungen. Dies ist ebenfalls auf das Syngenit zurückzuführen, welches ebenfalls PCE adsorbiert und somit eine höhere Dosiermenge für die Zementpartikel erforderlich macht. Sobald aber die Sättigungsdosiermenge erreicht ist, ist der Einfluss auf die Fließgrenze gering. Die Hydratationswärmemenge wurde in Gegenwart von Syngenit erhöht und die Hydratation insgesamt beschleunigt, was auf die höhere Partikeldichte in wässriger Phase sowie die höhere Menge an adsorbiertem PCE zurückzuführen ist.

Es konnte also gezeigt werden, dass die in wässriger Phase gebildeten Partikel einen großen Einfluss auf die Rheologie haben. Dies betrifft sowohl die Menge an PCE, die zum vollständigen Verflüssigen erforderlich ist, als auch die die plastische Viskosität nach Erreichen der Sättigungsmenge and PCE.

Weitere Studien müssen zeigen, welchen spezifischen Einfluss Form und Chemie der Partikel in wässriger Phase auf die Rheologie und die frühe Zementhydratation haben.

Literatur

1. Plank, J. and C. Hirsch, *Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption.* Cement and Concrete Research, 2007. **37**(4): p. 537-542.
2. Flatt, R.J., *Dispersion forces in cement suspensions.* Cement and Concrete Research, 2004. **34**(3): p. 399-408.
3. Flatt, R.J. and Y.F. Houst, *A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers.* Cement and Concrete Research, 2001. **31**(8): p. 1169-1176.
4. Schmidt, W., et al., *Effects of the characteristics of high range water reducing agents and the water to powder ratio on rheological and setting behavior of self-consolidating concrete.* Advances in Civil Engineering Materials, 2014. **3**(2): p. 1-15.
5. Schmidt, W., et al., *Influences of superplasticizer modification and mixture composition on the performance of self-compacting concrete at varied ambient temperatures.* Cement and Concrete Composites, 2014. **49**: p. 111-126.
6. Schmidt, W., S. Peters, and H.-C. Kühne, *Effects of Particle Volume Fraction and Size on Polysaccharide Stabilizing Agents*, in *SP-302 Eleventh International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, V.M. Malhotra, Editor. 2015. p. 39-52.
7. Bullard, J.W., et al., *Mechanisms of cement hydration.* Cement and Concrete Research, 2011. **41**(12): p. 1208-1223.
8. Scrivener, K.L. and A. Nonat, *Hydration of cementitious materials, present and future.* Cement and Concrete Research, 2011. **41**(7): p. 651-665.
9. Lowke, D. and C. Gehlen, *The zeta potential of cement and additions in cementitious suspensions with high solid fraction.* Cement and Concrete Research, 2017. **95**: p. 195-204.
10. Lowke, D. and C. Gehlen. *Effect of Pore Solution Composition on Zeta Potential and Superplasticizer Adsorption*. in *Eleventh International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*. 2015. Ottawa: ACI.
11. Schmidt, W., et al. *Influence of effects on nano and micro scale on the rheological performance of cement paste, mortar and concrete*. in *Rheologische Messungen an Baustoffen*. Hamburg: tredition.
12. Mota Gassó, B., et al. *Influences of hydration effects on the flow phenomena of concrete with admixtures*. in *GDCh-Monograph*. Frankfurt am Main: Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
13. Scrivener, K., et al., *Electron Microscopy*, in *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, K. Scrivener, R. Snellings, and B. Lothenbach, Editors. 2017, Taylor & Francis.
14. Mota, B., T. Matschei, and K. Scrivener, *The influence of sodium salts and gypsum on alite hydration.* Cement and Concrete Research, 2015. **75**: p. 53-65.
15. Stroh, J., et al., *Time-resolved in situ investigation of Portland cement hydration influenced by chemical admixtures.* Construction and Building Materials, 2016(106): p. 18-26.
16. Schlegel, M.C., et al., *First Seconds in a Building's Life - An in-situ SyXRD Study on the ms-Scale*. 2011, BAM Federal Institute for Materials Research and Testing: Berlin, Germany.
17. Stroh, J., et al., *Time-resolved in situ investigation of Portland cement hydration influenced by chemical admixtures.* Construction and Building Materials, 2016. **106**: p. 18-26.

Ansprechpartner:

Sarah Leinitz sarah.leinitz@bam.de
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), FB 7.4
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Naber, C., Bellmann, F., Goetz-Neunhoeffer, F., Neubauer, J.

Pore solution chemistry and derived precipitation and dissolution rates during C_3S hydration

1. Introduction

Currently the kinetic factors governing the tricalcium silicate (C_3S) hydration reaction, are under intensive research. Two main features of the C_3S hydration are still not fully understood. These features are i) the commonly observed induction period before the start of the main reaction and ii) the deceleration of the reaction rate at reaction turnovers of C_3S below 20 %. The reaction steps brought forward as possible critical kinetic steps for the mentioned features are the dissolution of C_3S and the precipitation of calcium-silicate-hydrate (C-S-H).

In the field of mineral-water interactions, the dissolution rate of a mineral is defined as the product of its reactive surface area times the interfacial dissolution rate. Likewise, the precipitation rate is defined as the reactive surface area of the precipitate times the interfacial precipitation rate. Interface in this sense describes the boundary region between a solid phase and the surrounding solution. C_3S and its main hydration product C-S-H are both composed of calcium and silicon ions. Thus, the hydration is a chemically coupled reaction where the rate of the C_3S dissolution is equal to the C-S-H precipitation rate at all times [1]. This is especially true because the pore solution is a negligibly small reservoir for ions compared to the solids in the system.

The individual reaction rates for C_3S dissolution and C-S-H precipitation have been determined at two different water/solid ratios using a comprehensive dataset for the C_3S hydration including overall reaction rates, pore solution analysis, specific surface area measurements and interfacial dissolution and precipitation rates. These calculated rates are compared to measured reaction rates determined by X-ray diffraction in order to test, if the calculation considers all relevant factors to describe the C_3S reaction kinetics. Independently of these rate calculations, the development of the pore solution chemistry is inspected in order to gain insights into the rate determining kinetic steps during the acceleration and deceleration period of C_3S hydration.

2. Experimental methods

The triclinic C_3S used in this study was synthesized by mixing stoichiometric amounts of $CaCO_3$ and SiO_2 and sintering at 1550 °C in a laboratory furnace. The BET specific surface area is 0.46 m²/g. In order to calculate the mentioned individual reaction rates from C_3S dissolution and C-S-H precipitation, a comprehensive dataset for the water/solid ratios 0.5, as a paste, and 10, as a stirred suspension, was collected during the first 24 hours of hydration. A saturated portlandite solution was used as mixing water for the stirred suspension experiment at w/s=10 in order to prevent excessive C_3S dissolution upon contact with the high amount of mixing water. Hydration was stopped

at various time steps and the pore solution concentrations were measured by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). The solid residue was analyzed by quantitative X-ray diffraction (QXRD) using a well-established external standard method [2,3] in order to obtain the reaction rate. The specific surface area (SSA) was analyzed by the BET-method with N_2 adsorption. Experimental details can be found in a recent publication investigating the hydration kinetics of monoclinic alite [4].

From the pore solution concentrations, ion activities and saturation states were calculated using the software PHREEQC [5] with the thermodynamic database by Blanc et al. [6]. The saturation states for C-S-H (β_{CSH}) and C_3S (IAP_{C3S}) were then combined with individual measurements of the interfacial C-S-H precipitation rates (r_{CSH}) by Bellmann & Scherer [7] and interfacial C_3S dissolution rates (r_{C3S}) recently determined [4] to obtain values for interfacial C-S-H precipitation and C_3S dissolution at every measured time step in the hydration experiment. These values are then combined with the respective reactive surface area (A_{reac}) at every time step measured by BET, in order to calculate the individual reaction rates from C-S-H precipitation (R_{CSH}) and C_3S dissolution (R_{C3S}) according to equations 1 and 2.

$$R_{CSH} = A_{reac-CSH} * r_{CSH}(\beta_{CSH}) \qquad \text{Equation 1}$$

$$R_{C3S} = A_{reac-C3S} * r_{C3S}(lnIAP_{C3S}) \qquad \text{Equation 2}$$

The validity of the calculated reaction rates is checked by comparing the rates to measured reaction rates from QXRD.

3. Results and discussion

3.1 Development of the pore solution chemistry

The development of the saturation states for C_3S and C-S-H is shown in Fig. 1 for the investigated w/s-ratios of 0.5 and 10. The reaction rate measured by QXRD of C_3S dissolution is also shown in arbitrary units, in order to reference the development of the saturation states to the individual kinetic features of the C_3S hydration. The undersaturation of the solution with respect to C_3S is depicted as the natural logarithm of the ion activity product for C_3S. The oversaturation with respect to C-S-H is depicted as the supersaturation (β_{tot}) according to a solid solution model by Bullard & Scherer [8] that was also employed in [7].

During the acceleration period of the C_3S hydration reaction, the undersaturation for C_3S steadily decreases in both experiments. Around the maximum reaction rate, there is a time period of five hours with little to no change in the undersaturation for C_3S. After that, the undersaturation for C_3S increases again during the deceleration period. For the stirred suspension experiment at w/s=10 there is a slight decrease of the undersaturation after 20 hours of hydration.

As the undersaturation for C_3S and the supersaturation for C-S-H are chemically coupled, the supersaturation shows a reverse development compared to the undersaturation. The supersaturation for C-S-H increases during the acceleration period,

then stays at a high value around the maximum reaction rate and finally decreases again during the deceleration period.

Fig. 1. Development of the saturation states for C_3S (triangles) and C-S-H (circles) at the measured w/s-ratios of 0.5 (a) and 10 (b). The reaction rate measured by QXRD (dotted lines) is shown in arbitrary units [a.u.].

In a recently published review of available pore solution data [9], the evolution of the saturation states for C_3S and C-S-H and the deviation from thermodynamic equilibrium between the solid phases and the pore solution is used to determine the critical kinetic step during the individual periods of C_3S hydration. Following this line of argumentation, the critical kinetic steps during acceleration and deceleration period in the two investigated systems in this work can be discussed. During the acceleration period, the undersaturation for C_3S decreases, approaching thermodynamic equilibrium with respect to C_3S. Meanwhile, the supersaturation for C-S-H increases, departing from thermodynamic equilibrium between the pore solution and C-S-H (Fig. 1). This indicates that the precipitation rate of C-S-H might be the overall rate determining step during the acceleration period. During the deceleration period, the undersaturation for C_3S increases, departing from thermodynamic equilibrium, and the supersaturation for C-S-H decreases, approaching thermodynamic equilibrium. This indicates that the deceleration period might be kinetically controlled by the dissolution rate of C_3S.

3.2 Calculation of C_3S dissolution and C-S-H precipitation rates

As described in section 2, C_3S dissolution rates and C-S-H precipitation rates are calculated from a combination of individual measurements of the interfacial dissolution and precipitation rates together with factors measured in the experiments at w/s=0.5 and w/s=10. These factors are the saturation states shown in Fig. 1 and the development of the specific surface area (SSA) measured by BET as shown in Fig. 2, for every measured timestep in the paste and suspension experiments. For both w/s-ratios, the specific surface area increases during the first 8 hours of hydration, which is equivalent to the

acceleration period of the C_3S hydration. After this increase, the SSA stays at high values, only showing a slight decrease. The maximum values reached are 4.5 m²/g for the paste experiment and 5.7 m²/g for the stirred suspension experiment. This specific surface area needs to be fractionated between the solid phases in order to obtain a reactive surface area of C_3S ($A_{reac-C3S}$) and C-S-H ($A_{reac-CSH}$) that is used for the calculation of the reaction rates according to equations 1 and 2. In order to obtain this fractionation, two simplifying assumptions were made: i) the specific surface area of C_3S does not change during the course of hydration and ii) portlandite does not contribute to the measured SSA, as this phase has a very low SSA compared to C-S-H in the investigated systems. The validity of these assumptions was recently discussed in [4]. The C_3S SSA of 0.46 m²/g was corrected for the C_3S phase content in the solid residue and was subtracted from the measured SSA at every time step (Fig. 2) to get the C-S-H reactive surface area ($A_{reac-CSH}$).

Fig. 2 Development of the specific surface area (SSA) of the solid residue for the investigated w/s-ratios of 0.5 (triangles) and 10 (circles).

Fig. 3. Comparison between measured (solid line) and calculated reaction rates for C_3S dissolution (triangles) and C-S-H precipitation (circles) for the investigated water to solid ratios of 0.5 (a) and 10 (b).

The calculated reaction rates employing equations 1 and 2 with the just presented measured parameters are shown in Fig. 3. The measured reaction rates from QXRD are shown in order to test whether the calculated reaction rates can describe the actual C_3S hydration kinetics. It is obvious, that the calculated reaction rate from C_3S dissolution (triangles in Fig. 3) is not comparable to the measured reaction rate for both investigated w/s-ratios (solid lines), in fact it shows an opposing trend. The rate calculated from C_3S dissolution decreases up to the maximum rate of the actual measured reaction rate, and

afterwards it increases again. This leads to the conclusion that there are important factors missing in the calculation of the reaction rate from the C_3S dissolution according to equation 2, as this rate has to be equal to the overall reaction rate that is in this case measured by QXRD (c.f. section 1).

The reaction rate calculated from the C-S-H precipitation (circles) however shows a striking agreement with the measured reaction rate, especially in the paste experiment. For the suspension experiment the reaction rate is sometimes underestimated and sometimes overestimated, especially during the acceleration period, but the general kinetics with acceleration and deceleration are clearly reproduced. This leads to the conclusion that the calculation of the reaction rate according to equation 1 considers all relevant factors that influence the C-S-H precipitation kinetics in the investigated systems.

A comparison between the measured reaction rates at the two different w/s-ratios of 0.5 and 10 (solid lines in Fig. 3) shows that there are no obvious differences. The w/s-ratio and the stirring of the suspension in contrast to the hydrating paste do not seem to impact the reaction kinetics drastically. As described above, also the development of the pore solution chemistry (Fig.1) and the specific surface area (Fig.2) are comparable for both water to solid ratios.

4.Conclusion

The following conclusions can be drawn from an interpretation of the presented comprehensive datasets for C_3S hydration at two w/s-ratios:

- An inspection of the development of the pore solution chemistry and the deviation from thermodynamic equilibrium for the two phases C_3S and C-S-H indicates that the acceleration period might be kinetically controlled by the precipitation rate of C-S-H. In contrast to that the dissolution rate of C_3S seems to be the rate limiting factor during the deceleration period.
- The computation model used to describe the overall reaction rate by calculating a reaction rate for the C_3S dissolution from the experimental dataset seems to omit one or more important factors.
- The calculation of the reaction rate from C-S-H precipitation shows a good match with the measured reaction rate, indication that the used computation model considers all relevant factors to describe the C-S-H precipitation kinetics in the paste and suspension experiments presented.
- There are no obvious kinetic differences between the hydration at w/s=0.5 in paste and at w/s=10 in stirred suspension. The pore solution chemistry and the specific surface area are comparable as well.

5. Acknowledgements

The authors would like to thank the German Research Foundation (Deutsche Forschungsgemeinschaft) for funding this work and G. Bohne (Bauhaus-University Weimar) for operating ICP-OES.

References

[1] K.L. Scrivener, A. Nonat, Hydration of cementitious materials, present and future, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 651–665. doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.026.

[2] B.H. O'Connor, M.D. Raven, Application of the Rietveld Refinement Procedure in Assaying Powdered Mixtures, Powder Diffr. 3 (1988) 2–6. doi:10.1017/S0885715600013026.

[3] D. Jansen, F. Goetz-Neunhoeffer, C. Stabler, J. Neubauer, A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 602–608. doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.004.

[4] C. Naber, F. Bellmann, T. Sowoidnich, F. Goetz-Neunhoeffer, J. Neubauer, Alite dissolution and C-S-H precipitation rates during hydration, submitted to Cem. Concr. Res (2017).

[5] D.L. Parkhurst, C.A.J. Appelo, User's guide to PHREEQC (version 2) - a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations., Water-Resources Investig. Rep. 99-4259. (1999).

[6] P. Blanc, X. Bourbon, A. Lassin, E.C. Gaucher, Chemical model for cement-based materials: Temperature dependence of thermodynamic functions for nanocrystalline and crystalline C-S-H phases, Cem. Concr. Res. 40 (2010) 851–866. doi:10.1016/j.cemconres.2009.12.004.

[7] F. Bellmann, G.W. Scherer, Analysis of C-S-H growth rates in supersaturated conditions, Cem. Concr. Res. 103 (2018) 236–244. doi:10.1016/j.cemconres.2017.05.007.

[8] J.W. Bullard, G.W. Scherer, An Ideal Solid Solution Model for C-S-H, J. Am. Ceram. Soc. 99 (2016) 4137–4145. doi:10.1111/jace.14493.

[9] L. Nicoleau, A. Nonat, A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration, Cem. Concr. Res. 86 (2016) 1–11. doi:10.1016/j.cemconres.2016.04.009.

Author information

Christoph Naber
Friedrich-Alexander-University Erlangen-Nürnberg
Chair of Mineralogy
Schlossgarten 5a
91054 Erlangen
christoph.naber@fau.de

Ramírez-Caro, A., Mota, B., Artemeva, E., Pauli, J., Schmidt, W. and Resch-Genger, U.

A Spectroscopic Study of the Superplasticizer Effect on Early Cement Hydration

1. Indroduction

Comb-copolymers are widely used as dispersants in concrete industry and almost 2 million tons are produced per year for this purpose.[1] Specifically, polycarboxylates (PCEs) allow low water to cement ratio (w/c of 0.20 or less) while maintaining good workability. In addition, tailored chemical structures are feasible and can be tuned to the concrete formation process to obtain different performances and applications of concrete.[2] The understanding of these highly complex systems is, however, still limited and the relevant parameters, which predominantly control the interaction between polymers and cement components are not identified yet.[1,3]

Optical methods are successfully used for the analysis and monitoring of the interactions between a broad variety of nanoscale and molecular systems.[4–6] This encouraged us to assess the potential of these methods for the monitoring of cement hydration using a water soluble cyanine dye with absorption and emission in the long wavelength region mixed with ordinary Portland cement, water, and two commercially available PCEs. These PCEs were chosen to show a low charge density with high number of side chains and a high charge density with a low number of side chains per weight of cement. The spread flow was measured using a mini-cone test and heat release was determined by isothermal calorimetry. Optical properties were evaluated by fluorescence spectroscopy (FS) and diffuse reflectance spectroscopy in the ultraviolet–visible (UV–VisDR).

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

All materials were used as received. Ordinary Portland Cement type I 42.5 R (OPC) was obtained from CEMEX Deutschland AG, fluorescent cyanine dye (BAM-I) from Few Chemicals GmbH, superplasticizers Glenium SKY 591 (PCE-LC) and Glenium SKY 595 (PCE-HC) were purchased from BASF GmbH and UHU PLUS 2k-epoxy glue (curation time = 5min.) was purchase from Conrad GmbH.

2.2. Experimental Process

Rheology. The spread flow was measured using a mini-cone test. The mixing procedure was the following: OPC and de-ionized water (w/c of 0.22) were mixed at low speed during 30 s, at that point PCE (0.5 wt.% PCE-HC (solid content) or 1.0 wt.% PCE-LC (solid content) per weight of cement) was added to the mixture without visible segregation. The mixture was then homogenized at low speed for 30 s and later for 2 min at high speed. After this time, the mixture rested briefly for 6 min before proceeding to a final homogenization at low speed for 30 s and pouring the material inside the cone. In this work, the final spread was the average of two perpendicular diameters, where after 45 s of lifting the cone the measurement was recorded.

Isothermal calorimetry. The heat release was recorded using an isothermal calorimeter (TAM Air, Thermometrics). Cement pastes consisted of OPC and de-ionized water at a w/c 0.22 mixed for 2 min at 1600 rpm without segregation. 15 g of paste was placed inside a glass vessel and then into the calorimeter at 20°C. The ambient temperature was 20°C.

Spectroscopic Evaluation. Fluorescence spectra were measured with a calibrated Edinburgh spectrofluorometer (FSP920) employing an excitation wavelength of 605 nm (xenon lamp) and an emission range from 625 nm to 800 nm. Time-dependent measurements were performed in intervals of 10 min over a period of 24 h. UV–VisDR measurements were recorded using a Perkin-Elmer 900 spectrophotometer from 400 to 800 nm in intervals of 1 h for a period of 5 h using a tungsten lamp, a 150 mm integrating sphere with PbS detector, and Spectralon® as a standard for 100 % reflectance. The Kubelka-Munk function $F(R_\infty)$ was calculated using limiting reflectance (R_∞) in the relationship $F(R_\infty) = (1-R_\infty)2 / 2R_\infty$.[7] Sample preparation consisted of: 41 mg of OPC placed on a microscopic slide and 9 µL of 0.32 mM BAM-I / Milli-Q water (reference, CBAM-I) at a w/c 0.22. The incorporation of PCEs was performed by adding PCE to the 0.32 mM BAM-I solution, where solutions of 10.8 vol.% PCE-HC / BAM-I and 14.4 vol.% PCE-LC / BAM-I were prepared. Cement pastes with 0.5 wt.% PCE-HC (solid content) per weight of cement consisted of: 41 mg of OPC and 9 µL of 10.8 vol.% PCE-HC / BAM-I. For cement pastes with 1.0 wt.% PCE-LC (solid content) per weight of cement, 41 mg of OPC and 9 µL of 14.4 vol.% PCE-HC / BAM-I were prepared without visible segregation. Subsequently, the mixture was concealed using a glass cover and epoxy resin to avoid exposure to air. After approximately 9 min of hydration, the emission and reflection spectra were recorded.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the spread diameter of the cement pastes as a function of the solid content of each PCE. Typically, the higher the PCE content, the higher the spread diameter until reaching the saturation limit, where the spread flow reaches a plateau. This plateau was achieved at lower concentrations for PCE-HC than PCE-LC, since the former adsorbed more rapidly than the later with an instant rheological impact. Based on these results, two different PCE systems (0.5 wt.% PCE-HC and 1.0 wt.% PCE-LC per weight of cement) with the same spread flow (spread diameter of 22±3 cm) were selected.

The impact of 0.5 wt.% PCE-HC and 1.0 wt.% PCE-LC per weight of cement on the heat release of cement pastes (for the first 35 h of hydration) compared to the system without PCE was recorded using calorimetry. Results in figure 2 revealed that in contrast to the system without PCE, both systems with PCE led to the retardation of cement hydration i.e. longer induction period and subsequently to the delay in nucleation and growth period.

The emission spectra obtained for CBAM-I without PCE, with 0.5 wt.% PCE-HC and 1.0 wt.% PCE-LC per weight of cement are shown in Figure 3. As follows from this figure, the shape of the emission spectrum of the dye was not affected, yet the spectra underwent a small red shift in presence of PCE. At the very early stage of hydration, both PCEs lead to an increase in the fluorescence intensity of the reporter dye, where an accelerated decrease (after 60 min) in fluorescence intensity compared to PCE-free system was observed (see Figure 3).

In order to distinguish between possible fluorescence quenching and dye decomposition, UV-VisDR spectroscopy was performed. Figure 4 shows Kulbelka-Munk function versus wavelength obtained from diffuse reflectance data. In CBAM-I without PCE, the presence of the cyanine dye resulted in an absorption band at 645

nm and a broad shoulder at around 597 nm. Furthermore, at early stages of hydration, CBAM-I without PCE displayed a high absorption that slowly decreased with time. Conversely, CBAM-I with 0.5 wt.% PCE-HC and 1.0 wt.% PCE-LC per weight of cement exhibited a small red shift with a decrease in absorption. At later stages of hydration, UV-VisDR spectroscopy revealed a similar behavior of the dye as fluorescence spectroscopy, where PCE induced an accelerated decrease in absorption intensity compared to PCE-free system (see Figure 4). The observed changes in absorption and emission may be ascribed to changes in dye concentration probably due to adsorption of dye molecules on the cement particles, whereas in the presence of PCEs, a competition for cement active sites between molecules (both negatively charged) probably occurred that may favor eventually dye decomposition.[8] We are currently testing differently charged fluorophores and cement phases in order to deepen our understanding of the underlying processes.

Fig. 1: Spread diameter as a function of the wt.% PCE-HC (dark blue) and PC-LC (light blue) solid content per weight of cement at a w/c 0.22.

Fig. 2: Influence of the PCE-HC and PCE-LC on the evolution of the heat release over the first 35 h and comparison to the CBAM-I paste without PCE at a w/c of 0.22.

Fig. 3: Emission spectra of CBAM-I paste (at the emission maximum) without PCE (a), with 0.5 wt.% PCE-HC (b) and with 1.0 wt.% PCE-LC (c) at different times of hydration (0h, 3h and 5h).

Fig. 4: Kulbelka-Munk versus wavelength of CBAM-I paste without PCE (a), with 0.5 wt.% PCE-HC (b) and with 1 wt.% PCE-LC (c) at different times of hydration (0h, 3h, and 5h).

4. Zusammenfassung/ Conclusions

The addition of 0.5 wt.% PCE-HC and 1.0 wt.% PCE-LC per weight of cement to cement hydration exhibited differences in retardation time and heat release; however, rheology and optical spectroscopy showed no major variations due to the structural dissimilarities between these two polycarboxylates. Optical studies of the early phase of cement hydration using a fluorescent reporter dye (BAM-I) revealed that BAM-I slowly disappeared with time in contact with cement. Interestingly, the presence of PCEs accelerated this process, which is tentatively ascribed to dye adsorption on cement particles and oxidation.

Literatur/ References

[1] Marchon, D.; Julliand, P.; Gallucci, E.; Frunz, L.; Flatt, R.J.: Molecular and submolecular scale effects of comb-copolymers on tri-calcium silicate reactivity: Toward molecular design, J. Am. Ceram. Soc. 100 (2017) 817–841

[2] Gelardi, G; Mantellato, S.; Marchon, D.; Palacios, M; Eberhardt, A.B; Flatt, R.J.: Chemistry of chemical admixtures in Sci. Technol. Concr. Admix., 1st edition, 2015

[3] Stroh, J.; Schlegel, M.-C.; Schmidt, W.; Thi, Y.N.; Meng, B.; Emmerling F.: Time-resolved in situ investigation of Portland cement hydration influenced by chemical admixtures, Constr. Build. Mater. 106 (2016) 18–26

[4] Grabolle, M.; Starke, M.; Resch-Genger, U.: Highly Fluorescent dye–nanoclay Hybrid Materials Made from Different Dye Classes, Langmuir. 32 (2016) 3506–3513

[5] Resch-Genger, U.; Grabolle, M.; Cavaliere-Jaricot, S; Nitschke, R.; Nann, T.: Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels, Nat. Methods. 5 (2008) 763–775

[6] Mathejczyk, J.I. Thesis 2011.

[7] Somasundaran P.: Encyclopedia of Surface and Colloid Science, CRC Press, 2006.

[8] Harriman, A.; Shoute, L.C.T.; Neta, P.: Radiation chemistry of cyanine dyes: oxidation and reduction of merocyanine 540, J. Phys. Chem. 95 (1991) 2415–2420

Ansprechpartner/ Autors:

Dr. Alejandra Ramirez Caro alejandra.ramirez-caro@bam.de
Bundesanstalt für Materialforschung und -Prüfung
1.2 Biophotonik
Richard-Willstäter-str. 11
12489 Berlin
Office: +49 30 8104-5727
Fax: +49 30 8104-71159

Salah Uddin, K. M., Middendorf, B.

Insight into the reactivity of different crystalline phases of C_3S during early hydration by the atomistic approach

1. Introduction

Concrete is the most used construction material on earth and cement is one of the main ingredients of concrete. Cement usually is a solid mixture of different clinker phases. Tricalcium silicate (C_3S, Ca_3SiO_5) known as alite is the major component of ordinary Portland cement, responsible for the early strength development of concrete. Hydration of cement especially early hydration is not fully understood yet and very difficult to monitor by experiments at atomistic level due to lack of experimental technique. Atomistic simulation using Reactive Force Fields (ReaxFF) has been developed over the decade to investigate the reaction mechanism at the material interface. It has been implemented successfully in hydrocarbons [1] metal oxides (Si/SiO_2) [2], metal hydrides [3], polymer chemistry [4] and many other systems. ReaxFF has allowed calculating molecular dynamics in femtosecond (i.e. 10^{-15} seconds) time steps in order to get correct integration of equations of motion. Though the ReaxFF is very efficient compared to traditional classical force field theory, sometimes it becomes computationally expensive during the calculation of interesting event occurred in larger time scale (i.e. transition state). In order to solve this timescale problem, metadynamics (metaD) is integrated to ReaxFF. Metadynamics is a powerful algorithm that can accelerate observing the rare events by introducing a biased potential that acts on a selected number of degrees of freedom named as collective variables (CVs) [5]. During the metaD simulation the bias potential is applied as a sum of Gaussian continuously growing and acting directly on the microscopic coordinates of the system [6]. Hence, a combination of ReaxFF and metaD has shown a great potential to investigate the reaction mechanism with sufficient accuracy. Hydration of cement mainly involves dissolution, the reaction in pore solution and precipitation. Manjano et all have explained the absorption of water on the C_3S surfaces successfully by using ReaxFF [7]. Unfortunately, the authors lacked to study the reaction pathways for the dissolution of calcium. In this paper, we explain the reactivity of different surfaces of C_3S at 298 K by taking multistep approach. At first, we allowed the hydration of different crystalline plane of C_3S for 600 picoseconds using ReaxFF. Afterward, pre-hydrated surfaces were used to study the reactivity from the dissolution profile of calcium (free energy surfaces).

2. Computational detail

There are many simulation methods, which have been developed over the decade. Density functional theory (DFT) using quantum mechanics is known to be comparatively accurate for the geometry optimization, vibrational energy calculation of the small molecule. However, this method is highly computationally expensive and practically not applicable for a large system. In contrast, classical force field theory is unable to explain the bond formation and bond breaking. Though Brenner FF theory can explain bond breaking the Coulomb interactions was not considered [8]. In addition, the Bond Energy

Bond Order (BEBO) method is limited to explain the complex reaction. The ReaxFF has been implemented successfully in the cementitious system by combining two parameter sets (Si-O-H and Ca-O-H) developed by Fogarty et al. [2] and Manzano et al. [9], respectively. This parameter set already has explained absorption of water to C_3S clinker phases [7]. The computer simulations were carried out by using reactive force field theory (ReaxFF) in LAAMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) platform [10].

2.1. Model construction

The fresh cleaved (010) C_3S orthogonal periodic simulation cell (32.29 × 37.78 × 47.66) × 10^{-30} m^3 composed of 5115 atoms was constructed by Virtual Nano Lab (VNL) and Avogadro. The geometry has been optimized using energy minimizations with Hessian-free truncated Newton algorithm (hftn) where the cutoff tolerances for energy and force were 4.18 × 10^{-4} and 4.18 × 10^{-8} kJ mol^{-1} respectively. Maximum iterations for minimizer were 100. Later on, an additional 2.43 × 10^{-26} m^3 periodic cell filled with water was added to the optimized (010) surface of C_3S using packmole. The number of water molecules matched a density of 1000 kg m^{-3} with a random distribution. The simulation cells were equilibrated to 298 K and 1 atm for 150 picoseconds with 0.5 femtoseconds time steps using canonical ensemble (nvt) with a Nose−Hoover thermostat, integrating the non-Hamiltonian equations of motion. Subsequently, they were hydrated for 600 picoseconds using Nose−Hoover barostat (npt) with all three diagonal component of the pressure tensor to be coupled together (iso). A periodic boundary condition was applied during the simulation.

The last geometry of (010) hydrated (after 600 picoseconds) surfaces of C_3S was taken to calculate the dissolution mechanism of calcium using the ReaxFF coupled with metaD The PLUMED package was used as an extension of LAMMPS to perform the metaD simulation [11]. It enforces the reaction using history dependent bias potential. A calcium (Ca-2471) from pre-hydrated (010) surface of C_3S positioned in between two silicates was selected to remove from the surface to pore solution applying well-tempered metaD. The distance (collective variable) between the center of mass (COM) and the selected calcium atom is computed by adding biased potential as a Gaussian with frequency 40. Furthermore, Gaussian hills with a height of 6.28 kJ /mol and a full width at half-maximum of 0.2 × 10^{-10} m are added every 0.02 picoseconds. The metaD coupled with ReaxFF are performed for 500 picoseconds (till converged) with NPT ensemble at temperature 298 K and the energies are averaged over the entire period to compute free energy of dissolution. The dissolution pathways (free energy surface) of calcium are computed for both surfaces of C_3S and compared the surface reactivity by analyzing the activation energy and free energy change (ΔG) during dissolution. A similar approach has been used for (101) surfaces to observe hydration and investigate the dissolution mechanism of calcium.

3. Results and discussion

3.1 Hydration of C_3S

Getting a proper understanding of the interaction between the (010) and (101) surfaces of C_3S and bulk water, we have followed the reaction dynamics over the period of 600 picoseconds at room temperature and pressure. The reaction is limited to 600 picoseconds in order to avoid polymerization of silicate. In addition, a periodic boundary condition is applied to solve the atom loss problem durion simulation. The time step of our entire simulation was 0.5 fs (femtoseconds) to track the movement of lighter hydrogen present in our simulation system. According to our observation, water molecule interacts with the (010) and (101) surfaces of C_3S and form hydroxide by reacting with free oxygen and oxygen of silicate monomer. Later on, proton transfer occurs by hopping process. We observed hydration of C_3S is exothermic in nature. The (101) plane of C_3S shows higher reactivity compared to the (010) crystalline plane of C_3S during hydration.

(a) (b)

(c) (d)

Water molecule Silicate tetrahedron Calcium

z y

Fig. 1: Orthogonal simulation cell of (010) and (101) surfaces of C_3S (a,c). Comparison of reactivity between the (010) surface (b) and (101) surface (d) during hydration for 600 picoseconds at 298 K

Water tessellation observed on the (010) surfaces of C_3S, which stabilized the surface. The results are in good agreement with Manzano *et al*. [7]. However, for a better understanding of the reactivity of both surfaces C_3S, the dissolution profile of calcium from both surfaces are calculated using ReaxFF coupled with metaD.

3.2. Dissolution of calcium from C_3S

Free energy calculation has received great attention in molecular dynamics simulation in order to get a clear picture of reaction pathways including transition state. Well-tempered metaD is an excellent method, enforces the reaction to overcome the activation barrier by selecting the correct collective variable. In this work, we applied the metaD coupled with ReaxFF to calculate the dissolution profile of calcium from (010) and (101) surfaces of C_3S and compute the free energy surfaces (FES) of the region that we are interested in. Figure 2a represents the free energy profile for the dissolution of calcium from (010) surface of C_3S at 298 K using the single collective variable distance between the Ca-2471 and center of the mass of the crystal.

(a) (b)

(c) (d)

Fig. 2: Dissolution mechanism (free energy profile) of calcium from (010) and (101) surfaces of C_3S (a,b) and the reactivity comparison with the (100) and (001) surfaces of C_3S (c,d) [12] at 298 K (where CV1 is collective variable (distance ×10^{-10} m))

The free energy profile represents the movement of Ca-2471 from between the two silicates to the pore solution by overcoming the 1st barrier of 170.00 kJ/mol at 19.00 × 10^{-10} m. Afterward, it overcomes (2nd barrier) the electrostatic interaction with the oxygen of silicate and dissolute completely into the pore solution by passing the energy barrier of 15.40 kJ/mol at 20.50 × 10^{-10} m. The total free energy change (ΔG) of +35.80 kJ/mol directed to the endothermic and thermodynamically less favorable process. On the other hand, dissolution of Ca-3048 from (101) surface of C_3S (fig. 2b) required overcoming the barrier of 104.00 kJ/mol and 15.40 kJ/mol at 16.30 × 10^{-10} m and 22.30 × 10^{-10} m respectively. The total free energy change of -116.00 kJ/mol indicated the higher reactive and thermodynamically more favorable compared to the (010) surface of C_3S. In addition, we already have observed the reactivity of (100) surface of C_3S is higher (ΔG= -225.90 kJ/mol) compared to the (001) surface (ΔG= +16.70 kJ/mol) at 298K [12].

Tab. 1: Free energy change for the different cleaved plane of C_3S during the dissolution of calcium

Crystal plane of C_3S	Free energy change (ΔG) kJ/mol	Thermodynamics properties
(100)	-225.90	Exothermic
(101)	-116.00	Exothermic
(001)	+16.70	Endothermic
(010)	+35.80	Endothermic

Reactivity scale (100) > (101) > (001) > (010)

4. Conclusions

In this paper, we have shown the potential of ReaxFF coupled with metaD for the understanding the early hydration of C_3S as well as the study the reactivity of different crystalline plane from dissolution mechanism of calcium. The dissolution profile can be summarized as both (100) and (101) surfaces are reactive and thermodynamically favorable toward hydration at 298 K. Besides, the water tessellation (reason for lower reactivity) was observed for (001) and (010) surfaces of C_3S during hydration. Among the four different surfaces, (100) is found to be most reactive one.

5. References

1. Chenoweth K, van Duin, Adri C T, Goddard WA (2008) ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. J Phys Chem A 112(5): 1040–1053. doi: 10.1021/jp709896w
2. Fogarty JC, Aktulga HM, Grama AY et al. (2010) A reactive molecular dynamics simulation of the silica-water interface. J Chem Phys 132(17): 174704. doi: 10.1063/1.3407433
3. Cheung S, Deng W, van Duin, Adri C T et al. (2005) ReaxFF(MgH) reactive force field for magnesium hydride systems. J Phys Chem A 109(5): 851–859. doi: 10.1021/jp0460184

4. Fogarty JC, Aktulga HM, Grama AY et al. (2010) A reactive molecular dynamics simulation of the silica-water interface. J Chem Phys 132(17): 174704. doi: 10.1063/1.3407433
5. Barducci A, Bonomi M, Parrinello M (2011) Metadynamics. WIREs Comput Mol Sci 1(5): 826–843. doi: 10.1002/wcms.31
6. Bonomi M, Branduardi D, Bussi G et al. (2009) PLUMED: A portable plugin for free-energy calculations with molecular dynamics. Computer Physics Communications 180(10): 1961–1972. doi: 10.1016/j.cpc.2009.05.011
7. Manzano H, Durgun E, López-Arbeloa I et al. (2015) Insight on Tricalcium Silicate Hydration and Dissolution Mechanism from Molecular Simulations. ACS Appl Mater Interfaces 7(27): 14726–14733. doi: 10.1021/acsami.5b02505
8. Brenner DW (1990) Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. Phys. Rev. B 42(15): 9458–9471. doi: 10.1103/PhysRevB.42.9458
9. Manzano H, Pellenq RJM, Ulm F et al. (2012) Hydration of calcium oxide surface predicted by reactive force field molecular dynamics. Langmuir 28(9): 4187–4197. doi: 10.1021/la204338m
10. Plimpton S (1995) Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. Journal of Computational Physics 117(1): 1–19. doi: 10.1006/jcph.1995.1039
11. Laio A, Gervasio FL (2008) Metadynamics: A method to simulate rare events and reconstruct the free energy in biophysics, chemistry and material science. Rep. Prog. Phys. 71(12): 126601. doi: 10.1088/0034-4885/71/12/126601
12. K. M. Salah Uddin, B. Middendorf *'Atomistic Modeling of early Hydration of C_3S'* Computational Modelling of Concrete and Concrete Structures (EURO-C 2018), Bad Hofgastein, Austria, 26 February – 1 March 2018.

Corresponding Author:

K. M. Salah Uddin, M.Sc. salahuddin@uni-kassel.de
Universität Kassel
Fachgebiet Werkstoffe des Bauwesens
und Bauchemie
Mönchebergstr. 7

D-34125 Kassel

Walbrück K. und Witzleben S.

Untersuchungen zur Hydrophobierung von Miscanthus x giganteus für den Einsatz in Dämmstoffsystemen

1. Einleitung

Zunehmend wächst die Nachfrage nach nachwachsenden Rohstoffen, besonders aufgrund knapper werdender fossiler Ressourcen und des fortschreitenden Klimawandels. Um die Nutzung nachwachsende Rohstoffe so effektiv wie möglich zu gestalten, wachsen mit steigender Nachfrage ebenfalls die Einsatzmöglichkeiten. Das Anwendungsspektrum reicht dabei von der energetischen Nutzung als Brennstoff, über die breit gestreute stoffliche Nutzung bis hin zur Kaskadennutzung. Ein Großteil der in Deutschland angebauten nachwachsenden Rohstoffe wird zurzeit für die Energie Erzeugung verwendet. Jedoch bietet auch die stoffliche Nutzung ein großes Potenzial. Bereits heute finden nachwachsende Rohstoffe unteranderem Anwendung in den Bereichen der Kunststoff-, Verpackungs- und Pharmaindustrie. [1] ,[2], [3]

Des Weiteren bietet vor allem das Bauwesen eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten für nachwachsende Rohstoffe. Besonders aufgrund der wachsenden Nachfrage nach ökologischen und emissionsarmen Baustoffen finden diese vermehrt Anwendung.

Baustoffe aus nachwachsenden Rohstoffen weisen im Vergleich zu den konventionellen Baustoffen eindeutige Vorteile auf. Vor allem durch den geringeren Energieverbrauch und Reduzierung der CO_2-Emissionen stellen nachwachsende Rohstoffe eine sinnvolle Alternative dar. Daher besteht das Ziel dieses Forschungsvorabends in der Entwicklung neuer hoch dämmender Baustoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe. Als sehr aussichtsreiche Gruppe von nachwachsenden Rohstoffen stellten sich dabei schnellwachsende Großgräser, wie Miscanthus heraus. [4]–[8]

Abbildung 1: Miscanthus x giganteus Feld am Campus Klein-Altendorf

Miscanthus (Chinaschilf) zählt zur Familie der Süßgräser und stammt ursprünglich aus dem ostasiatischen Raum. Als mehrjähriges und schnellwachsendes C4-Gras, liefert Miscanthus einen hohen Rohstoffertrag bei geringem Energieeintrag und gehört somit zu den sogenannten Low-input Pflanzen. Aufgrund seines C4-Stoffwechselwegs ist Miscanthus in der Lage CO_2 effektiver zu binden als C3-Pflanzen, wie Weizen oder Roggen. Da bei C4-Pflanzen die CO_2-Fixierung räumlich getrennt vom Calvin-Zyklus in den sogenannten Mesophyllzellen erfolgt, besitzen sie eine höhere Photosyntheseleistung. [2],[9],[10]

Insgesamt existieren ca. 20 verschiedene Miscanthus-Arten, in Europa am weitesten verbreitet sind dabei die Arten:

- Miscanthus sinensis
- Miscanthus sacchariflorus
- Miscanthus x giganteus

Beim Miscanthus x giganteus (Abbildung 1) auch Riesen-Chinaschilf genannt, handelt es sich um eine Kreuzung aus Miscanthus sacchariflorus und Miscanthus sinensis.[2]

Für die Bauindustrie ist Miscanthus vor allem aufgrund seiner guten Wärmedämmeigenschaften von Interesse. Nachteilig ist jedoch das große Wasseraufnahmevermögen der Pflanzenfasern. [11]

Daher ist das Ziel dieser Untersuchung die chemische Modifizierung von Miscanthus-Fasern mittels verschiedener Hydrophobierungsmittel, zur Reduzierung des Wasseraufnahmevermögens. Zu den gängigen Modifizierungsverfahren für pflanzliche Fasern zählen dabei unteranderem Silanisierung, Veresterung und Acetylierung. [12], [13], [14]

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsmaterial

Die folgenden Untersuchungen zur Hydrophobierung von Miscanthus beziehen sich auf den Genotyp Miscanthus x giganteus. Das Ausgangsmaterial wurde am Standort Klein-Altendorf in den Außenlaboratorien der Universität Bonn angebaut und im April 2014 geerntet. Nach der Ernte wird der Miscanthus in der Hammermühle auf 2 mm zerkleinert. Vor der Hydrophobierung werden die Fasern mittels dest. Wasser gereinigt und bei 60°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

2.2. Experimentelles

Zur Silanisierung (Abbildung 2) der Miscanthusfasern wird zunächst eine 10 volumenprozentige Lösung aus 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) in dest. Wasser hergestellt. Anschließend werden in einen 1000 mL Rundkolben 8,3 g gereinigte Miscanthusfasern und 250 mL Silan-Lösung vorgelegt. Das Gemisch wird für 1 h bei 50°C gerührt. Im Anschluss werden die Fasern durch Filtration vom Hydrophobierungsmittel befreit, mit Ethanol gewaschen und für 24 h bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet.

Abbildung 2: Reaktionsschema Silanisierung von Miscanthus mit APTES

Eine weitere Hydrophobierung erfolgt mittels Propionsäureanhydrid (Abbildung 3). Dazu wird eine 10 volumenprozentige Lösung aus Propionsäureanhydrid in Xylol und 1 mL 1-Methylimidazol hergestellt. Anschließend werden ebenfalls 8,3 g Miscanthus-Faser in 250 mL Propionsäureanhydrid-Lösung in einem 1000 mL Rundkolben vorgelegt und für 1 h bei 55 °C gerührt. Die Fasern werden im Anschluss durch Filtration vom Hydrophobierungsmittel befreit und mit Ethanol gewaschen. Die anschließende Trocknung erfolgt im Trockenschrank bei 60 °C für 24 h.

Abbildung 3: Reaktionsschema Veresterung von Miscanthus mit Propionsäureanhydrid

Die Bestimmung der hydrophobierenden Wirkung erfolgte durch Ermittlung des Wasseraufnahmevermögens vor und nach Behandlung mit Hydrophobierungsmittel, sowie mittels Infrarot-Spektroskopie (Jasco Corp., FT/IR-410) und Röntgenfluoreszenzanalyse (Oxford Instruments, X-Supreme 8000, Röntgenröhre: W, Detektor: SDD). Des Weiteren wird der Reaktionserfolg der Silanisierung über die Umsetzung der modifizierten Fasern mit Fluoresceinisothiocyanat (FITC) überprüft. FITC bindet dabei selektiv an die Aminogruppe und dient somit als Nachweisreagens für

diese. Bei erfolgreicher Silanisierung lässt sich unter UV-Licht ein fluorisieren beobachten.

3. Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 4 ist das Wasseraufnahmevermögen der unmodifizierten und modifizierten Miscanthusfasern dargestellt. Das Wasseraufnahmevermögen wurde durch eintauchen der Fasern über einen Zeitraum von 24 h bestimmt. Dabei konnte mittels APTES Modifizierung das Wasseraufnahmevermögen um 200% gesenkt werden. Die Propionsäureanhydrid-modifizierten Fasern zeigen im Vergleich zu den unmodifizierten Miscanthus-Fasern keinen signifikanten Unterschied.

Abbildung 4: Wasseraufnahme von unmodifizierten und modifizierten Miscanthusfasern nach 24 h Wasserlagerung

Abbildung 5 zeigt das IR-Spektrum von Miscanthusfasern modifiziert mit APTES im Vergleich zu einem Spektrum von unmodifizierten Fasern. Die Spektren wurden in Reflektion im Bereich von 4000-600 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Die Intensitätsabnahme der Bande bei 3448 cm^{-1}, weist auf eine Abnahme an Hydroxylgruppen aufgrund der Silan-Anbindung (Abbildung 2) hin. Des Weiteren zeigt sich eine deutliche Intensitätsabnahme der Bande bei 1736 cm^{-1}. Diese Bande lässt sich einer C=O Valenzschwingung zuordnen und kann auf die Wachsbeschichtung [14] der unmodifizierten Fasern zurückgeführt werden. Bei den APTES- modifizierten Fasern lässt sich zudem eine Ausprägung der beiden C-H Banden bei 2942 cm^{-1} und 2889 cm^{-1} erkennen. Anhand des IR-Spektrums lässt sich jedoch keine eindeutige Aussage über den Erfolg der Silanisierung machen.

Das Spektrum der mit Propionsäureanhydrid modifizierten Fasern im Vergleich zum Spektrum von unmodifizierten Fasern ist in Abbildung 6 aufgetragen. Die Spektren wurden ebenfalls in Reflektion im Bereich von 4000-600 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Die Intensivierung der Esterbande bei 1741 cm^{-1} zeigt die Bildung des gewünschten Reaktionsproduktes an (Abbildung 3). Des Weiteren lässt sich

ebenfalls eine Ausprägung der beiden C-H Banden bei 2939 cm^{-1} und 2901 cm^{-1} erkennen. Die zu erwartende Intensitätsabnahme der OH Bande bei 3448 cm^{-1} kann jedoch nicht beobachtet werden. Eine erfolgreiche Umsetzung zum gewünschten Reaktionsprodukt kann somit noch nicht angenommen werden.

Abbildung 5: IR-Spektrum von unmodifizierten und APTES-modifizierten Miscanthusfasern

Abbildung 6:IR-Spektrum von unmodifizierten und Propionsäureanhydrid-modifizierten Miscanthusfasern

Abbildung 7 zeigt vergleichend den mittels RFA bestimmten Gehalt an SiO_2, K_2O, Cl^- und CaO in den APTES-modifizierten und unmodifizierten Miscanthusfasern. Bedingt durch die Anbindung des APTES über eine -O-Si- Bindung an die Faseroberfläche, konnte ein deutlicher Anstieg des Si-Gehalts feststellt werden. Die leichte Abnahme des K-Gehalts bei den modifizierten Fasern lässt sich auf das erneute waschen der Fasern im Anschluss an die Hydrophobierung zurückführen. Anhand der Zunahme des Si-Gehalts kann eine erfolgreiche Umsetzung des APTES an der Faser angenommen werden.

Abbildung 7: Röntgenfluoreszenzanalyse von unmodifizierten und APTES-modifizierten Miscanthusfasern

Zur weiteren Überprüfung des Reaktionserfolgs der Silanisierung wurden die APTES-modifizierten Fasern mit Fluoresceinisothiocyanat umgesetzt. Unter UV-Licht konnte anschließend qualitativ ein leichtes fluoreszieren beobachtet werden. Der Erfolg der Silanisierung mittels APTES kann somit angenommen werden.

4. Zusammenfassung

Ziel dieser Untersuchung ist die Hydrophobierung von Miscanthusfasern zur Reduzierung des Wasseraufnahmevermögens. Dazu wurden die Fasern mit Propionsäureanhydrid und 3-Aminopropyltriethoxysilan umgesetzt. Der Reaktionserfolg wurde anschließend über das Wasseraufnahmevermögen, IR-Spektroskopie, RFA und qualitativ über den Nachweis mit FITC bestimmt. Anhand der Ergebnisse kann der Erfolg der Silanisierung mittels APTES angenommen werden. Durch die Modifizierung konnte die Wasseraufnahme somit um 200% gesenkt werden. Hingegen konnte der Erfolg der Propionsäureanhydrid Modifizierung nicht bestätigen.

Literatur

[1] Kraska T, Kleinschmidt B, Weinand J, Pude R: Kaskadennutzung von Miscanthus als Pflanzsubstrat in erdelosen Kultursystemen und anschließender energetischer Verwendung. *Bioökonomische Anwendungs- und Forschungsfelder bei Miscanthus*. 2017:119–121.

[2] Fritz M, Formowitz B, Jodl S, Eppel-Hotz A, Kuhn W: Miscanthus als Nachwachsender Rohstoff - Ergebnisse aus bayerischen Forschungsarbeiten. 2009:175.

[3] Oertel D: Industrielle stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe. 2007;(114):256.

[4] Pude R, Treseler CH, Trettin R, Noga G: Suitability of Miscanthus genotypes for lightweight concrete. *Die Bodenkultur*. 2005;56(1–4):61–69.

[5] Greiff R: Bauen mit Nachwachsenden Rohstoffen. 2002:240.

[6] Murphy D, Krentier J-G, Heiko Georg B: Schnell nachwachsende Rohstoffe i m Bauwesen. *Nachwachsende Rohstoffe*. 1995;6:342–355.

[7] Nichtitz A, Thiemann F, Völkering G, Petry M, Pude R: Eignung ausgewählter mehrjähriger Biomassepflanzen für die Produktion von Hochleistungsdämmputz. *Mitteilungen der Gesellschaft für Pflanzenbauwissenschaften*. 2016;28:180–181.

[8] Neumann C: Nachwachsende Rohstoffe beim Bau. *Bauen mit nachwachsenden Rohstoffen*. 2008:17–21.

[9] Hahnen S: C3- und C4-Photosynthese in Mais (Zea mays): Das Hüllblatt der weiblichen Infloreszenz als Modellsystem zur Analyse photosynthetischer Genexpression. 2004;(August).

[10] Esser A: Technische Optimierung einer Versuchsanlage zur Herstellung von Miscanthuspellets. 2009.

[11] Hermanns A, Thiemann F, Höller MG, Völkering G, Pude R: Miscanthus als Alternative für Leichtzuschläge im Wärmedämmputz. *Bioökonomische Anwendungs- und Forschungsfelder bei Miscanthus*. 2017:58–71.

[12] Li X, Tabil LG, Panigrahi S: Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *Journal of Polymers and the Environment*. 2007;15(1):25–33. doi:10.1007/s10924-006-0042-3

[13] Barkoula NM, Alcock B, Cabrera NO, Peijs T: Fatigue properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites. *Polymers and Polymer Composites*. 2008;16(2):101–113. doi:10.1002/pc

[14] Meub M: Modifizierung nachhaltiger Rohstoffe zur Eigenschaftsverbesserung von Compounds mit Polypropylen. 2017.

Förderung

EUROPÄISCHE UNION
Investition in unsere Zukunft
Europäischer Fonds
für regionale Entwicklung

EFRE.NRW
Investitionen in Wachstum
und Beschäftigung

Ansprechpartner:

M.Sc. Katharina Walbrück katharina.walbrueck@h-brs.de

Hochschule Bonn-Rhein-Sieg
Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften
Von-Liebig Str. 20
D-53359 Rheinbach

Witzleben, S.T.; Leiendecker, A.; Thelen, M.

Untersuchungen zum Einfluss von chemischen Aktivatoren und Templaten auf die Zementhydratation

1. Einleitung

Während der Hydratation der Hauptmineralphasen von Portlandzement (Tricalciumsilicat und Tricalciumsilicat) entstehen nanokristalline Calciumsilicathydrate (C-S-H) und kristallines Portlandit. Calciumsilicathydrate (C-S-H) sind verantwortlich für die Festigkeitausbildung des hydratisierten Zementes und bestimmen seine kohäsiven Eigenschaften. Die exakte Struktur der C-S-H Phasen in nano- und mikroskaligen Dimensionen wird intensiv diskutiert, da eine genaue Kenntnis, die Entwicklung von optimierten Strukturen und deutlich verbesserten Eigenschaftensprofilen ermöglicht [1][2][3].
Die C-S-H-Phasen bestehen hauptsächlich aus Tobermorit- und Jennitstrukturen mit einer mehrskaligen Porosität und weisen das Aussehen einer verzweigten dreidimensionalen C-S-H-Nanostruktur auf [4][5]. Untersuchungen zeigen, dass die Zugabe von Nano-Silica die Leistung von zementbasierten Materialien deutlich verbessert [6][7]. Als Ursache dafür wird eine beschleunigte Solvatation von Tricalciumsilicat und eine damit einhergehende schnellere Bildung von C-S-H diskutiert [6]. Darüber hinaus erhöht die puzzolanische Reaktion von nanoscaliger Kieselsäure mit gelösten Calcium-Ionen die C-S-H-Bildung [8][9]. Es wurde ebenfalls berichtet, dass eine Verringerung des Ca/Si-Verhältnisses die Festigkeit des Zementhydrats verbessert [9][10].
Mikrostrukturuntersuchungen mittels Festkörper-^{29}Si-NMR haben gezeigt, dass Portlandzement mit Nano-Siliciumdioxid ein festeres und stabileres Bindungsgerüst aufgrund der Bildung dichterer Mikrostrukturen durch das Wachstum längerer Siliciumoxid-Ketten besitzt [11][12][13][14].Die in zementären Systemen auftretenden C-S-H-Phasen weisen im Gegensatz zu natürlich vorkommenden kristallinen Calciumsilicathydraten nur eine geringe strukturelle Fernordnung auf.
Eine Modellierung der zementären C-S-H-Phasen ist unter Verwendung der Hauptbestandteilen Tobermorit und Jennit möglich. Zu beachten ist, dass Tobermorit in unterschiedlichen Modifikationen natürlich auftritt, wobei sich diese im Wesentlichen durch die Schichtabstände zwischen den Silicatketten unterscheiden. Nach MERLINO und BONACCORSI ist das charakteristische Strukturelement dieser Minerale eine Doppelschicht von Ca-O-Polyedern, die von linearen Silicatketten umgeben sind [16]. Diese Polyeder sind durch „Dreierketten"-Struktureinheiten verknüpft, die aus zwei paarweise angeordneten Si-O-Tetraedern bestehen und durch verbrückende Tetraeder entgegengesetzter Orientierung miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 1). [15]
Unter den tobermoritartigen Phasen ist die 11 Å-Tobermorit-Struktur zur Beschreibung der realen nanokristallinen C-S-H-Phasen von hoher Relevanz. Die Silicatketten sind in diesem monoklinen Strukturtyp zu Doppelketten kondensiert und weisen infolgedessen Hohlräume in den Zwischenschichten auf, in die sich Wassermoleküle einlagern können. Eine Koordination von Ca^{2+}-Ionen an die Wassermoleküle ist ebenfalls möglich. Für diese Struktur ergibt sich ein C/S-Verhältnis von 0,75 mit der idealisierten Strukturformel $Ca_{4,5}Si_6O_{16}(OH) \cdot 5\ H_2O$ [15].

Abb. 1: Tobermorit-Struktur nach MERLINO [16]

Neben Tobermorit stellt Jennit eine weitere seltene, aber natürlich vorkommende CSH-Phase dar. Die trikline Jennit-Struktur besteht, wie auch Tobermorit, aus einer „Dreierkette“-Silicatketten, die jedoch an eckenverknüpfte Ca-O-Oktaeder kondensiert sind. Aus dem Strukturmodell ergibt sich die Strukturformel $Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6 \cdot 8\ H_2O$ bei einem C/S-Verhältnis von 1,5.

Die in zementären Systemen entstehenden C-S-H-Phasen besitzen im Vergleich zu den hier aufgeführten Mineralien eine erheblich geringere Fernordnung, die sich durch die eingesetzten C/S-Verhältnisse in der Zementmischung sowie die Hydratationsbedingungen im zementären System begründen lässt.

Zur Beschreibung dieser Calciumsilicathydratphasen werden die Gruppen C-S-H (I) und C-S-H (II) herangezogen, die starke strukturelle und morphologische Ähnlichkeiten zu den Hydratationsprodukten der reinen Klinkerphase C_3S haben.

Calciumarme C-S-H (I)-Phasen weisen ein C/S-Verhältnis im Bereich 0,8…1,5 auf und bilden sich blättchenförmig aus. Im Gegensatz dazu können die calciumreichen C-S-H (II)-Phasen durch ein C/S-Verhältnis von 1,4…2,0 beschrieben werden und zeichnen sich durch eine faserförmige Struktur aus [14]. Nach TAYLOR stellt C-S-H (I) eine Tobermorit-Defekt-Struktur dar und C-S-H (II) eine Jennit-Defekt-Struktur, wobei die Strukturdefekte vor allem aus fehlenden SiO_2-Tetraedern, variablen Ca^{2+}-Ionenkonzentrationen in den Zwischenschichten oder Einbau von Fremdatomen resultieren [10].

Eine Beschleunigung bzw. Aktivierungen durch die Zugabe von Alkali- und Erdalkali-Ionen ist bereits seit langem bekannt [10]. Als Reaktionsmechanismen werden hier ebenfalls diverse Varianten diskutiert, die auf unterschiedliche Weise die Solvatationsgeschwindigkeit von Ca-Ionen beeinflussen oder in den Mechanismus der C-S-H-Gel-Bildung eingreifen [17][18][19][20]. Hierzu werden als mögliche Mechanismen die Beeinflussung der Adsorption auf Oberflächen, eine Chelatbildung, die Beeinflussung der Keimbildung oder Veränderungen der Mikrostruktur de C-S-H-Phasen diskutiert. Auch eine Vielzahl von Nebengruppen-Ionen können über ähnliche Wirkungsmechanismen die Zementhydratation beschleunigen [21].

Im Bereich von biologischen Mineralisationsprozessen ist bekannt, dass Kristallisationsprozesse häufig durch Template, die in der Regel aus speziellen Proteinen bestehen, gesteuert werden. Darüber hinaus wurde berichtet, dass auch der Einbau von organischen Verbindungen in die C-S-H-Struktur die Festigkeit und Haltbarkeit verbessern kann wie in natürlichen Bio-Composites [22][23][24].
In dieser Arbeit wurden Aminosäuren, die Grundbausteine wichtiger Proteine, als Funktionalisierungsmaterialien eingesetzt und auf ihre Wirkung hinsichtlich der Strukturmodifikation der verbreiteten C-S-H-Phase Tobermorit getestet.
Zur Vermeidung der Wirkung von störenden Ionen wurde für diese Untersuchungen als Syntheseweg ein Sol-Gel-Prozess ausgehend von Calciumoxid und Siliciumdioxid gewählt.

L-Glutamine L-Alanine L-Histidine

Taurine 6-aminohexanoic acid Imidazole

Abb.2: Aminosäuren und monomere Additive

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsmaterialien

Der puzzolanische Syntheseweg erfolgte durch Mischen von kommerziell erhältlichem CaO (Alfa Aesar, 95,95%) mit pyrogener Kieselsäure (200 m² / g, Evonik) in wässrigen Medium, wobei SiO_2 und CaO in ein Polyethylenzentrifugen-Röhrchen mit einem definiert eingestelltem molaren Ca/Si-Verhältnis überführt wurden.
Anschließend erfolgte die Zugabe von 30 ml doppelt destilliertes, entgastes Wasser (Wasser: Feststoff = 20: 1). Das Röhrchen wurde verschlossen und geschüttelt. Die Additive wurden vor der Verwendung in doppelt destilliertem Wasser gelöst und anschließend jedem Röhrchen zugegeben. Die Abwesenheit von Carbonaten wurde über Infrarotspektroskopie und Röntgenbeugung nachgewiesen. Alle Proben wurden bei einer konstanten Temperatur von 22,5 ºC gelagert. Nach Erreichen der Reaktionszeit wurden die Proben gewaschen und in einem Christ Alpha 2-4 LD Plus Gefriertrockner über 48 Stunden getrocknet. Die Aufbewahrung erfolgte dem luftdicht verschlossenen

Röhrchen bis zur weiteren Verwendung. Um zuverlässige statistische Daten zu erhalten, wurde jedes Experiment sechsfach wiederholt.

Tab.1: Verwendete Aminosäuren und monomere Additive

Additiv	Lieferant
L-Glutamine, >99 %	Merck
L-Alanine, >99 %	Merck
L-Histidine, >99 %	Merck
Taurine >99%	Merck
6-Aminohexansäure 99 %	Alfa Aesar
Imidazole	

2.2. Experimenteller Ablauf

Für die Analyse der Kristallstruktur mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) wurden unmittelbar vor der Messung etwa 23 g der synthetisierten pulverförmigen Proben mit etwa 8 g Korund (Aluminiumoxid, Al_2O_3) als internem Standard versetzt und sorgfältig gemörsert. Das Pulvergemisch wurde anschließend in einen Probenträger gegeben und verdichtet. Die Oberfläche des gesamten mit Pulver bedeckten Probentellers muss dabei möglichst gleichmäßig glatt sein.
Als Analysesystem kam ein D2-PHASER Röntgen-Diffraktometer der Firma Bruker mit BRAGG-BRENTANO-Geometrie zum Einsatz. Die Proben wurden mit Cu Kα-Strahlung im 2θ-Messbereich zwischen 5° und 60° bei einer Schrittweite von 0,02° vermessen, wobei durch eine 8,0 s Messzeit pro 2θ-Winkel und eine Gesamtmesszeit von etwa 6,5 h (23600 s) verwendet wurde. Die Detektion erfolgte mit Hilfe eines eindimensionalen LYNXEYE-Streifendetektors.
Da die Ketten der entstehenden C-S-H-Phasen nur unvollständig verbunden sind, Fehlordnungen aufweisen und Fremd-Ionen einlagern können, besitzen sie nur kleine Bereiche mit einem Ordnungsgrad wie er für eine Identifikation durch Röntgenbeugung erforderlich ist [10]. Infolgedessen wurde eine vergleichsweise lange Messzeit von 8,0 Sekunden pro Messpunkt verwendet, um eine ausreichende Zahl an Impulsen im Diffraktogramm zu erhalten.
Die Analyse der Diffraktionsdaten erfolgte mit einer TOPAS 5 Software (Bruker), wobei die instrumentellen Beiträge zum Linienprofil mit Fundamental Parameters Approach (FPA) berücksichtigt wurden. Der Untergrund wurde durch Verwendung des Chebychev-Polynoms 5. Ordnung korrigiert. Monokliner 11 Å Tobermorit (Raumgruppe: B11m) wurde als Strukturmodell für alle Verfeinerungen mit Pawley Fitting verwendet. Die Verfeinerungszyklen wurden so lang wiederholt, bis ein gewichteter Profil R-Faktor (R_{WP}) von kleiner 2,5 erhalten wurden.
Die Strukturlösung und Verfeinerung erfolgte mit der Strukturlösungssoftware Endevour 1.7g (Crystal Impact) unter Verwendung der Tobermorite Strukturdatei [16] unter der Berücksichtigung des Lennard-Jones Potential durchgeführt.
Für die Charakterisierung der erhaltenen C-S-H-Phasen ist das C/S-Verhältnis entscheidend. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Verhältnis durch eine atomabsorptionsspektrometrische Bestimmung ermittelt. Die Gehaltsbestimmung

erforderte jeweils eine eigene, frisch angesetzte 8-Punkt- bzw. 9-Punkt-Kalibrierung mit Standardlösungen. Die Atomabsorptionsmessungen von Calcium bei einer Wellenlänge von 422,7 nm und von Silicium bei einer Wellenlänge von 251,6 nm erfolgte an einem AAnalyst 800-Spektrophotometer (Perkin-Elmer) unter Verwendung einer Lachgas-Acetylen-Flamme. Der Probenaufschluss wurde durch Lithiummetaborat (Alfa-Aesar in Graphittiegeln bei 970 °C für 15 Minuten unter Verwendung eines Muffelofens (Heraeus) durchgeführt. Der erhaltene Feststoff wurde in 4% -iger Salpetersäure (Carl Roth) gelöst, auf 250 ml verdünnt und direkt zur Bestimmung von Silicium verwendet. TOC-Messungen wurden gemäß DIN EN 13137 durchgeführt.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Anwesenheit der Additive führt zu zum Teil deutlichen Veränderungen der Elementarzelle. In Gegenwart der α-Aminosäuren Glutamine, Alanine und Histidin wurde Elementarzelle entlang der c-Achse vergrößert. Der größte Effekt trat bei Glutamine auf.

Tab.2: Einfluss von Additiven auf die Elementarzelle von Tobermorit

	Tobermorite Bildung bei Zugabe von Additiven						
Elementarzelle	Tobermorite	Glutamine	Alanine	Histidine	Taurine	6-Aminohexane-acid	Imidazole
a [Å]	6.50±0.40	6.25±0.01	6.44±0.00	6.59±0.01	6.63±0.03	6.92±0.02	6.96±0.01
b [Å]	7.30±0.20	7.44±0.02	7.53±0.01	7.45±0.03	7.91±0.05	7.33±0.02	7.35±0.01
c [Å]	21.90±0.30	26.70±0.10	26.60±0.20	25.30±0.30	24.80±0.10	23.80±0.30	22.56±0.03
γ [°]	125.40±0.10	126.40±0.00	127.40±0.20	123.34±0.01	124.00±0.20	125.51±0.01	125.54±0.01

In Gegenwart von Imidazole und 6-Aminohexane erfolgte hingegen eine Vergrößerung der Elementarzelle entlang der a-Achse. Durch Taurine wurde sowohl eine gleichzeitige Veränderung der a-und c Achse festgestellt.
Das Calcium-Silicium-Verhältnis wird durch die Additivierung tendenziell verringert. Bei Einsatz von Alanins konnte keine signifikante Veränderung des Ca/Si-Verhältnisses ermittelt werden.

Abb.3: Ca/Si-Verhältnis in Anwesenheit von Aminosäuren und monomere Additive

Durch die Bestimmung der TOC-Gehalte in den synthetisierten Produkten war es möglich die Anzahl der Aminosäuren bzw. monomeren Additive pro Elementarzelle zu bestimmen. Für Alanine wurde ein Verhältnis von 1 mol Alanine pro Elementarzelle Tobermorit bestimmt. Für Glutamine, Histidine, Taurine, 6-Aminohexansäure und Imidazole betrug das Verhältnis je 0,5 mol der Verbindung pro Elementarzelle.

Diese Ergebnisse dienten als Basis für die Durchführung einer Struktursimulation mit Hilfe des Programm *Endeavour 1.7* (Crystal Impact).

Abb.4: Strukturlösung für den Einbau von Alanin (links) und von 6-Aminohexansäure (rechts) in Tobermorit

Abb.5: Strukturlösung für den Einbau von Glutamin (links) und Imidazol (rechts) in Tobermorit

Die Strukturlösung zeigt, dass der Einbau der Aminosäuren und monomere Additive bevorzugt in den Bereich der Zwischenräume der Doppelketten stattfindet.
Die Struktur der Aminosäuren bzw. der monomere Additive beeinflusst aber die genaue Lokalisierung beim Einbau und die damit einhergehende Veränderung der Parameter der Elementarzelle. Die Struktur der Silicatketten wird durch den Einbau von Alanin und Glutamin nur geringfügig gestört, der Einbau von 6-Aminohexansäure bewirkt hingegen eine deutliche Veränderung der Tobermorit-Grundstruktur.

4. Zusammenfassung

Die Struktur von Calciumsilicathydrat-Phasen bestimmen in großem Maße die Festigkeit des hydratisierten Zementes und seine kohäsiven Eigenschaften.
Da biologischen Mineralisationsprozessen Kristallisationsprozesse häufig durch Proteine oder Proteinbestandteil gesteuert sind, wurden im Rahmen dieser Arbeiten untersucht inwiefern Aminosäuren signifikante Veränderungen des Kristallgitters der CSH-Phase Tobermorit hervorrufen können.
In Anwesenheit der α-Aminosäuren Glutamine, Alanine und Histidine wurde Elementarzelle entlang der c-Achse signifikant vergrößert. Der größte Effekt trat bei Glutamine auf.
In Gegenwart von Imidazole und 6-Aminohexan erfolgte eine Vergrößerung der Elementarzelle entlang der a-Achse. Durch Taurine wurde sowohl eine gleichzeitige Veränderung der a-und c Achse festgestellt.
Durch die Strukturlösung auf Basis der Parameter der Elementarzelle konnte gezeigt werden, dass der Einbau der Aminosäuren und monomere Additive in die Tobermoritphase bevorzugt in den Bereich der Zwischenräume der Doppelketten stattfindet.

Die Struktur der Aminosäuren bzw. der monomere Additive beeinflusst dabei jedoch den genauen Ort des Einbaus und die damit einhergehenden Veränderungen der Parameter der Elementarzelle.

Literatur

[1] S. Papatzani, K. Paine, and J. Calabria-holley, "A comprehensive review of the models on the nanostructure of calcium silicate hydrates," *Constr. Build. Mater.*, vol. 74, pp. 219–234, 2015.

[2] M. Monasterio *et al.*, "Journal of Colloid and Interface Science Effect of addition of silica- and amine functionalized silica-nanoparticles on the microstructure of calcium silicate hydrate (C – S – H) gel," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 450, pp. 109–118, 2015.

[3] R. J. Pellenq *et al.*, "A realistic molecular model of cement hydrates," 2009.

[4] S. Cerveny *et al.*, "Effect of hydration on the dielectric properties of C-S-H gel Effect of hydration on the dielectric properties of C-S-H gel," vol. 034509, no. 2011, 2014.

[5] J. S. Dolado, M. Griebel, J. Hamaekers, and F. Heber, "The nano-branched structure of cementitious calcium–silicate–hydrate gel," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 12, p. 4445, 2011.

[6] Y. Qing, "Influence of nano-SiO 2 addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume," vol. 21, pp. 539–545, 2007.

[7] I. Panas, A. Martinelli, and A. Matic, "Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium – silicate – hydrate formation in cement," vol. 392, pp. 242–248, 2004.

[8] D. Kong, X. Du, S. Wei, H. Zhang, Y. Yang, and S. P. Shah, "Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cement-based materials," *Constr. Build. Mater.*, vol. 37, pp. 707–715, 2012.

[9] B. Jo, C. Kim, G. Tae, and J. Park, "Characteristics of cement mortar with nano-SiO 2 particles," vol. 21, pp. 1351–1355, 2007.

[10] H. F. W. Taylor, "Cement chemistry," *Acad. Press*, vol. 20, no. 4, p. 335, 1990.

[11] A. Cement, “29Si MAS NMR Study of the Structure of Calcium Silicate Hydrate,” vol. 7355, no. 96.
[12] I. G. Richardson, “Model structures for C-(A)-S-H(I),” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, vol. 70, no. 6, pp. 903–923, 2014.
[13] A. J. Allen, J. J. Thomas, and H. M. Jennings, “Composition and density of nanoscale calcium – silicate – hydrate in cement,” pp. 311–316, 2007.
[14] H. M. Jennings, J. W. Bullard, J. J. Thomas, J. E. Andrade, J. J. Chen, and G. W. Scherer, “Characterization and Modeling of Pores and Surfaces in Cement Paste : Correlations to Processing and Properties,” vol. 6, no. 1, pp. 5–29, 2008.
[15] S. Tränkle, “Synthese und Modifikation von.”
[16] S. Merlino, E. Bonaccorsi, and T. Armbruster, “The real structure of tobermorite 11Å: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications,” *Eur. J. Mineral.*, vol. 13, no. 3, pp. 577–590, 2001.
[17] P. Juilland, L. Nicoleau, R. S. Arvidson, and E. Gallucci, “Advances in dissolution understanding and their implications for cement hydration,” pp. 90–98, 2017.
[18] J. W. Bullard, “Using a Kinetic Cellular Automaton Model,” vol. 2097, pp. 2088–2097, 2008.
[19] F. Tzschichholz, H. J. Herrmann, and H. Zanni, “cond-mat/9508xxx A reaction-diffusion model for the hydration/setting of cement,” 2008.
[20] a C. Jayasuriya, C. Shah, N. a Ebraheim, and A. H. Jayatissa, “Acceleration of biomimetic mineralization to apply in bone regeneration.,” *Biomed. Mater.*, vol. 3, no. 1, p. 015003, 2008.
[21] H. Justnes, *Sintef report*. .
[22] A. Leiendecker, S. Witzleben, M. Schulze, and E. Tobiasch, “Template-mediated Biomineralization for Bone Tissue Engineering,” *Curr. Stem Cell Res. Ther.*, vol. 11, no. 999, pp. 1–1, 2016.
[23] M. Mohammadi, S. Hesaraki, and M. Hafezi-Ardakani, “Investigation of biocompatible nanosized materials for development of strong calcium phosphate bone cement: Comparison of nano-titania, nano-silicon carbide and amorphous nano-silica,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 8377–8387, 2014.
[24] G. M. Luz and J. F. Mano, *Tissue Engineering Using Ceramics and Polymers*. Elsevier, 2014.

Ansprechpartner:

Prof. Dr. Steffen Witzleben
Hochschule Bonn-Rhein-Sieg
Von-Liebig-Str. 20

53359 Rheinbach

steffen.witzleben@h-brs.de

A. Isserstedt-Trinke, F. Bellmann, T. Staněk, T. Link, H.-M. Ludwig

Untersuchung zur Kinetik der Belithydratation

1. Einleitung

Portlandzement ist das Hauptbindemittel in der Betonindustrie [1]. Bei der Zementklinkerproduktion wird sehr viel CO_2 [1] emittiert und aktuelle Entwicklungen zielen darauf ab, dies einzuschränken. Portlandzementklinker ist ein Phasengemisch, welches aus den Klinkerphasen Alit (Reinform C_3S), Belit (Reinform C_2S), Aluminatphasen (Reinform C_3A) und Ferritphasen (Reinform C_4AF) besteht. Die Herstellung von Belit ist im Vergleich zum Alit mit einer geringeren CO_2-Emission verbunden, wodurch diese Klinkerphase potentiell geeignet ist, den Portlandzementklinker teilweise zu ersetzen. So sind bereits einige Arbeiten zur Herstellung von Niedrigtemperatur Belitbinder durchgeführt worden [2]. Um einen Belitbinder als Bindemittel zu etablieren, ist die Erhebung grundlegender Daten zur Leistung von Belit und seinen Polymorphen notwendig. Allgemein wird davon ausgegangen, dass Belit im Gegensatz zu Alit eine geringe Reaktivität aufweist [1]. Es existieren jedoch Studien, die auch eine erhöhte Reaktivität des Belits beschreiben [3–5]. Die Reaktivität von Belit ist sehr komplex und widersprüchliche Ergebnisse weisen darauf hin, dass unter anderem die Herstellungsbedingen einen Einfluss darauf haben. Dies erschwert einen Vergleich der Daten [1].

Die gesamte Hydratation des Belits wird durch mehrere Faktoren beeinflusst, wie Art des Polymorphs, Einbau von Defekten in die Kristallstruktur, spezifische Oberfläche der Partikel und Übersättigung in Bezug zu C-S-H-Phasen [1].

Für die Reinform des Dicalciumsilikates sind die Polymorphe γ-, ß-, α-, α‘ und x-C_2S bekannt [1,2]. Die thermodynamisch unter Normalbedingungen stabilste Form ist γ-C_2S, welches sich ab einer Temperatur von 490°C zu ß-C_2S umwandelt. α‘- und α-C_2S sind Hochtemperaturmodifikationen des Dicalciumsilikates [2,6]. Unter Standardbedingungen (25°C, 1 bar) kann ein weiteres metastabiles Polymorph, das x-C_2S nachgewiesen werden. Es entsteht bei einem zweistufigen Herstellungsprozess, welcher von Link et al. beschreiben wurde [2]. Dabei wird in einem ersten Schritt aus $CaCO_3$ und SiO_2 mit einem C/S-Verhältnis von 2:1 unter hydrothermalen Bedingungen (T=200°C, p=15 bar) α-C_2SH gewonnen. Im zweiten Schritt entsteht aus diesen α-Dicalaciumsilicathydrat bei einer Temperatur von ca. 490°C x-C_2S, welches sich ab einer Temperatur von 920°C in α‘-C_2S umwandelt. J. F. Young beschreibt eine Reaktionsreihenfolge der verschiedenen C_2S-Polymorphe wie folgt: $\alpha > \alpha' > \beta \gg \gamma$ [3]. Die Studie von Link et al. beschreibt, dass x-C_2S die höchste Reaktivität der C_2S-Polymorphe aufweist, die sogar höher als die des Alits ist [2].

Der Einfluss von Defekten auf die Hydratation wurde ebenfalls untersucht [3,4,7]. Diese Defekte können unter anderem durch den Herstellungsprozess, wie bei Lampe et al. gezeigt, erzeugt werden [4]. Dabei wurde herausgefunden, dass ein schnell abgekühlter ß-C_2S eine höhere Reaktivität aufweist als ß-C_2S, welcher langsam abgekühlt ist [4]. Die unterschiedliche Reaktivität des Dicalciumsilikates kann auch im den Einbau von Fremdionen begründet sein [3,7].

Ein weiterer Einflussfaktor auf die Reaktivität ist die spezifische Oberfläche der Belit-Partikel. 1999 beschreiben Hong et al. das Phänomen, dass ß-C_2S, eine ähnliche Reaktivität wie Alit aufweist, wenn dessen spezifische Oberfläche erhöht wurde [5]. Die Ursache wird einzig in der hohen Oberfläche des Produktes gesehen. Wohingegen Thomas et al. eine gesteigerte Reaktivität des ß-C_2S mit einer höheren Oberfläche erhalten, die jedoch im Vergleich zum Alit sehr gering ist [8].
Wie aus der Literatur entnommen werden kann, ist eine einheitliche Beschreibung zu den Faktoren, die die Reaktivität von Belit beeinflussen, sehr schwierig. Ein neuer Ansatz besteht darin, die Triebkraft der Belithydratation zu beschreiben. Grundlage dafür ist die Beschreibung der Hydratation von Belit als ein Lösungs- Fällungs-Prozess, wobei sich Belit löst und Calciumsilikathydrat-Phasen (C-S-H-Phasen) als Reaktionsprodukte ausfallen [9]. Es wird davon ausgegangen, dass die Geschwindigkeit der Belitauflösung von einer höheren Oberfläche der Partikel begünstigt wird. Daher kann auch die Bildung von C-S-H-Phasen schneller erfolgen [9]. Je höher die Übersättigung steigt, desto wahrscheinlicher ist es, dass der Lösungsprozess in den Fällungsprozess übergeht, dennoch stets beide gleichzeitig ablaufen können. Beim Fällungsprozess sind die Parameter der Keimbildung [10] und des Kristallwachstums [11] von zentraler Bedeutung.
In der vorliegenden Arbeit werden die Einflussparameter auf die Belithydratation systematisch untersucht. Dabei liegt ein besonderes Augenmerk auf Kristalldefekten und der spezifischen Oberfläche. Die Hydratation wird mittels DCA und Ionenkonzentration in der wässrigen Phase analysiert. Mit den erhobenen Daten sollte es möglich sein, ein tieferes Verständnis über die Belithydratation zu erzielen und die teils widersprüchlichen Interpretationen aus vorherigen Studien zu diskutieren.

2. Versuchsdurchführung

2.1 Ausgangsmaterial

Die Ausgangsstoffe können in mehrere Gruppen eingeteilt werden, welche abhängig vom Typ des Polymorphs und von den Herstellungsbedingungen gewählt wurden, siehe Tabelle 1. Die Proben der ersten Gruppe (X2/X6/X8) wurden nach dem von Link et al. beschriebenen zweistufigen Prozess hergestellt [2]. Alle drei Proben wurden aus nano-Silika, Calciumhydroxid und α-C_2SH-Keimen in einem Autoklaven bei 200°C synthetisiert und in einem zweiten Schritt gebrannt. Der Brennvorgang unterscheidet sich bei den jeweiligen Proben. X2 wurde für 1 h bei 600°C und X6 wurde für 1 h bei 420°C gebrannt. X8 wurde bei zwei unterschiedlichen Temperaturen gebrannt, bei 420°C für 1 h und zusätzlich bei 800°C für 1 h. Bei dem Brennvorgang entstehen hauptsächlich x-C_2S und röntgenamorphe Phasen (x-ray amorphous phase, kurz XAP). Die zweite Gruppe der untersuchten C_2S-Polymorphe (B1, B2, B3) bestehen hauptsächlich aus ß-C_2S, die aus unterschiedlichen Rohstoffen hergestellt und unterschiedlich nachbehandelt wurde. B1 besteht zu 96,7 % aus ß-C_2S, welches aus den Materialien $CaCO_3$ und SiO_2 in 16 Brennvorgängen bei 900°C - 1100°C synthetisiert wurde. Für B2 wurde das Material von B1 in einem Platin-Tiegel von Raumtemperatur auf 1550°C erhitzt, für eine halbe Stunde gehalten und anschließend in flüssigen Stickstoff abgekühlt. Mit diesem Vorgang sollen Defekte in die Struktur

eingebacht werden. B3 wurde aus Nano-Silika, Portlandit und weniger als 0,1% Manganoxid sechsmal bei einer Temperatur von 1100°C für 20h hergestellt. Anschließend wurde diese Probe nach dem Abkühlen zweimal für 2 min bei 1400 U/min in einer Scheibenschwingmühle gemahlen. Eine weitere Probe G1 besteht hauptsächlich aus 97,4 % γ-C_2S. Die Ausgangstoffe $CaCO_3$ und SiO_2 wurden fünfmal für 14 h bei 1400°C gebrannt. Alle Proben lagerten in einem Exsikkator.

Tabelle 1: Übersicht über die Ausgangstoffe und Prozessschritte bei der Herstellung der Proben

	Ausgangsstoffe	Schritt 1			Schritt 2 Nachbehandlung
			Temperatur	Dauer	
X2	SiO_2+$Ca(OH)_2$	Autoklav	200°C	10 h	1h 600°C
X6	SiO_2+$Ca(OH)_2$	Autoklav	200°C	10 h	420°C
X8	SiO_2+$Ca(OH)_2$	Autoklav	200°C	10 h	1h 420°C, 1h 800°C
B1	SiO_2+$CaCO_3$	Ofen	900-1100°C	20 h	-
B2	SiO_2+$CaCO_3$	Ofen	900-1100°C	20 h	0.5h 1550°C
B3	SiO_2+$Ca(OH)_2$+MnO	Ofen	1100°C	20 h	2x 2min 1400 U/min
G1	SiO_2+$CaCO_3$	Ofen	1400°C	14 h	-

2.2 Methoden

Die Charakterisierung der Proben erfolgte mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie und Messung der spezifischen Oberfläche nach BET. Die Hydratation wurde mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie (DCA) und Messung der Ionenkonzentration in der Porenlösung während der Hydratation analysiert. Aus den Ionenkonzentrationen wurde der Übersättigungsgrad in Bezug zu C-S-H-Phasen berechnet.

Für die Ermittlung des mineralogischen Phasenbestands wurde ein Röntgendiffraktometer (D5000) der Firma Siemens genutzt. Dieses Diffraktometer arbeitet in einer Bragg-Brentano-Aufstellung mit einer Kupfer-Röhre bei 40 kV und 40 mA und einem Sol-X Detektor. Die Phasenzusammensetzung wurde mittels Rietveld-Analyse unter zu Hilfenahme der Programme AutoQuan (Version 2.7.0.0, Agfa NDT Pantak Seifert GmbH co. KG) und TOPAS (Version 4.2, Bruker AXS) berechnet. Zur Bestimmung des XAP wurde die Methode des externen Standards genutzt, wobei Zinkit (ZnO) als Standardmaterial diente [12,13].

Die spezifische Oberfläche der Partikel wurde mittels BET-Methode ermittelt. Die Proben wurden für 180 min bei 95°C getrocknet und anschließend vermessen (SA3100 Firma Coulter).

Die Wärmefreisetzung während der Hydratation wurde mit Hilfe der isothermalen Wärmeflusskalorimetrie bestimmt. Das verwendete Gerät ToniCal Trio (Toni Technik, Berlin) arbeitet bei bei einer Temperatur von 25°C. Das Wasser zu Feststoffverhältnis (W/F) wurde für jede Probe in der Weise variiert, dass eine ähnliche Verarbeitbarkeit und Konsistent der Proben untereinander erhalten wurde. Es wurden W/F-Verhältnise zwischen 0,4 und 1,4 ermittelt. Die Dauer der Messungen betrug 72 h. Die Einwaage schwankte zwischen 2,5 g und 10 g abhängig von der Verfügbarkeit des Materials.

Des Weiteren wurden Experimente zur Untersuchung der Ionenkonzentration in der wässrigen Phase von Belitsuspensionen durchgeführt. Die Ausgangslösung war eine gesättigte Calciumhydroxid-Lösung (CH-Lsg.), welche vor jedem Einzelexperiment gefiltert wurde (0,45 µm, GVS Life Science). 150 g dieser CH-Lösung wurde im Hydratationsexperiment mit 3 g C_2S versetzt (entspricht W/F=50) und kontinuierlich gerührt. Die Probenahme erfolge nach 15 min, 1 h, 2 h und 4 h, wobei jeweils 10 ml der Suspension entnommen, gefiltert und anschließend mit 5 %iger HNO_3 angesäuert wurde. Nach 24 h wurde das Experiment beendet, indem die Restlösung gefiltert und der Hydratationsrückstand auf einer Messingplatte bei 60°C getrocknet wurde. Dadurch sollte die Hydratation gestoppt werden. Der Calcium- und Silizium Ionengehalt wurde für jede Probe mittels Optischer Emissions Spektroskopie mit induktiv gekoppelten Plasma (engl. ICP-OES, Horiba Jobin Yvon) ermittelt.
Die Übersättigung wurde über folgende Berechnungsreihenfolge bestimmt: Zunächst muss die Verdünnung mit der 5%igen HNO_3 einberechnet werden. Unter der Annahme, dass bei dem vorliegendem hohen pH-Wert vorwiegend $H_3SiO_4^-$-Ionen in der Lösung präsent sind und in Betrachtung des elektrochemischen Gleichgewichts, wurde die Konzentration an OH^--Ionen in der Lösung bestimmt (Gl. 1). Anschließend wurde die Ionenstärke nach Gleichung 2 ermittelt. Dabei erfolgte eine Summierung über die multiplizierte Konzentration der Ionen mit der Valenz des einzelnen Ions. Die Entstehung von Ca^{2+}-Komplexe mit Hydroxid-Ionen reduzieren die Konzentration an Ca-Ionen (Gl. 3). Im Anschluss wurde der Aktivitätskoeffizient über Gleichung 4 und somit die Aktivität jeder Komponente über Gleichung 5 ermittelt. Die Deprotonierung der Kieselsäure wurde unter der Benutzung von K=-9,83 und logK=-13,17 für die ersten zwei Dissoziationskontanten berechnet. Folgend kann das Aktivitätsprodukt in Bezug zu C-S-H Phasen (Gl. 6) ermittelt werden. Mit der Gleichgewichtskonstante von $K_{C\text{-}S\text{-}H}=2{,}4\cdot 10^{-13}$ und dem Calcium zu Silizium Verhältnis von 1,6 wurde die Übersättigung in Bezug zu C-S-H-Phasen (Gl. 7) berechnet [14].

Gl. 1: $[OH^-] = 2 \cdot [Ca^{2+}] - [H_3SiO_4^-]$

Gl. 2: $I_S = 0.5 \cdot \sum m_i z_i^2$

Gl. 3: $0.061 = \frac{\{Ca^{2+}\} \cdot \{OH^-\}}{\{CaOH^+\}}$

Gl. 4: $\log_{10} \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I_S}}{1+\sqrt{I_S}} - 0.2 \cdot I_S\right)$

Gl. 5: $\{a_i\} = [m_i] \cdot \gamma_i$

Gl. 6: $IAP_{C-S-H} = \{Ca^{2+}\}^{1.6} \cdot \{H_3SiO_4^-\} \cdot \{OH^-\}^{2.2}$

Gl. 7: $ß_{C-S-H} = \frac{IAP_{C-S-H}}{K_{C-S-H}}$

3. Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden wird der Zusammenhang zwischen Reaktivität und verschiedener Einflussfaktoren beschreiben und diskutiert. Zunächst ist die Reaktivität der Materialen zu klären. Dafür wurde die isotherme Wärmeflusskalorimetrie eingesetzt, welche den Wärmefluss über der Hydratationszeit detektiert. In Abb.1 sind die Ergebnisse der Kalorimetrie für die erste Probengruppe zu finden. Es ist ersichtlich, dass X2 in den ersten Minuten der Hydratation einen erhöhten Wärmefluss verzeichnet. Dies kann in diesem Fall auf das Befeuchten der Partikel zurückgeführt werden. X6 zeigt ein deutliches Maximum nach 9 h mit ca. 23 J/(gh). Bis 15 h flacht es sehr stark, danach langsamer ab. Ab ca. 40 h wurde keine Änderung im Wärmefluss detektiert. Damit zeigt X6 im späteren Verlauf eine deutliche höhere Wärmeentwicklung im Gegensatz

zu X2. Diesen Verlauf des Wärmeflusses hat bereits Link et al. beschrieben [2]. Dabei entwickelte er ein Modell, wobei die röntgenamorphe Phase das erste Maximum in der Wärmeentwicklung auslöst und das Polymorph x-C_2S die Reaktion zwischen 15 h und 40 h bestimmt. Die Probe X8 zeigt keine Veränderung im weiteren Verlauf der Hydratation. Da davon ausgegangen werden kann, dass die Wärmeflussrate im direkten Zusammenhang zur Reaktivität steht, kann eine Reihenfolge der Reaktivität bestimmt werden, von X6 (reaktiv) über X2 zu X8 (keine Reaktivität). In Abb. 2 ist die zweite Probengruppe (Serie B) dargestellt.

Abb. 1:Darstellung über die Wärmefreisetzung während der Hydratationszeit der Proben X2, X6 und X8

Abb. 2: Darstellung der Wärmefreisetzung während der Hydratationszeit der Proben B1-B3 und G1

Dabei weisen B2 und B3 eine erhöhte Wärmeentwicklung bei 9 h auf, welche im Anschluss schnell wieder sinkt. Diese Proben sind somit reaktiver als B1 und G1. Im Vergleich zu X6 sind B2 und B3 deutlich weniger reaktiv (siehe unterschiedliche Skalierung der y-Achse). B1 und G1 weisen eine sehr geringe Wärmefreisetzung auf, was für eine verminderte Reaktivität der Materialen spricht. In Abb. 3 sind im oberen Teil die aufsummierte Wärmefreisetzung nach 3 d in absteigender Reihenfolge dargestellt. Diese zeigen, dass X6 die höchste Wärmefreisetzung mit 250 J/g nach 3 d aufweist (Tabelle 2). Ihr folgen B3 mit 142 J/g, X2 mit 125 J/g, B2 mit 94 J/g, X8 mit 49 J/g und die geringste Reaktivität weisen G1 mit 16 J/g und B1 mit 4 J/g auf.

Des Weiteren ist in Abb. 3 die mineralogische Phasenzusammensetzung der Proben in Zusammenhang mit der kumulativen Wärmefreisetzung nach 3 d dargestellt. Die Phasenzusammensetzung ist ebenso in Tabelle 2 aufgelistet. Es ist ersichtlich, dass die Phasenzusammensetzung nicht für alle Proben mit der Wärmefreisetzung nach 3 d korreliert. Betrachtet man ausschließlich X6, X2 und X8 ist zu vermuten, dass der x-C_2S Gehalt der Probe mit einer steigenden Wärmefreisetzung einher geht. Dabei fallen die Werte von 47 % über 34 % auf 22 % ab. Allerdings deuten 3 Proben lediglich einen Trend an. Keinen Einfluss auf die Reaktivität hat der Gehalt an ß-C_2S oder an γ-C_2S. Der ß-C_2S Gehalt variiert bei X2/X6/X8 zwischen 0 % und 7% und der γ-C_2S Gehalt zwischen 7 % und 40 %. B1 und B2 unterscheiden sich ein wenig in ihrem γ-C_2S Gehalt, welcher durch die Nachbehandlung von B1 von 3 % auf 9 % gestiegen ist. B3 beinhaltet in Gegensatz zu B1/B2 einen XAP von 22 %. Dieser ist wahrscheinlich bei dem Mahlvorgang in der Scheibenschwingmühle entstanden. Bei der Betrachtung von B1 bis B3 kann die Vermutung getroffen werden, dass der XAP die höhere Reaktivität hervorruft. Dieses kann aber mittels Ergebnisse für X2/X6/X8 widerlegt werden, da hier die Reaktivität nicht mit dem XAP korreliert. G1 besteht zu 98 % aus γ-C_2S und weist nur 16 J/g nach 3 d auf. Es ist also zu schlussfolgern, dass die Reaktivität nicht ausschließlich von einem bestimmten Typ des Polymorphen abhängt.

Abb. 3 Darstellung der kumulativen Wärmefreisetzung nach 3 d im Verhältnis zur mineralogischen Phasenzusammensetzung (farbiges Abbildung siehe digitales Dokument)

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor ist die spezifische Oberfläche der Partikel. In Abb. 4 ist diese in Abhängigkeit von der kumulativen Wärmefreisetzung nach 3 d dargestellt. In dieser Abbildung lässt sich eindeutig der Trend feststellen, dass Proben mit einer erhöhten spezifischen Oberfläche einer höhere Reaktivität aufweisen. Dieses Phänomen hat bereits Hong et al. beschreiben, wobei die Herstellung seiner Proben auf einen Sol-Gel-Prozesses beruhen [5]. Diese Aussage trifft in jedem Falle auf die

Proben X2, X6 und X8 zu. Innerhalb der zweiten Probengruppe (B1-B3) existiert ein Widerspruch der Daten. Die Oberfläche von B2 beträgt nur 0,9 m²/g im Gegensatz zu dem weniger reaktiven B1 mit 1,3 m²/g. Dabei ist zu beachten, dass die Reaktivität durch Gitterdefekte hervorgerufen wurde, welche beim Abkühlen in flüssigen Stickstoff induziert wurden. B3 besitzt eine Oberfläche von 3,3 m²/g, welche ebenso wie der XAP in der Phasenzusammensetzung durch die Mahlung in der Scheibenschwingmühle entstanden ist. Es ist zu vermuten, dass bei dieser Mahlung Gitterdefekte induziert wurden, zum einem durch die Mahlung und zum anderem durch die Hitzeentwicklung während des Mahlvorgangs. Diese Gitterdefekte gehen nicht in der Messung der spezifischen Oberfläche nach BET ein und sollten durch ein anderes Verfahren bestimmt werden.

Die Betrachtung der Übersättigung in Bezug zu C-S-H-Phasen zur Beschreibung der Reaktivität ist neuartig. In Abb. 5 ist der Mittelwert der Übersättigung im Verhältnis zur aufsummierten Wärmefreisetzung nach 3 d dargestellt. Bei der Betrachtung von X2, X6 und X8 ist eine Steigung dieser von 10 (X8) über 11 (X2) zu 18 (X6) erkennbar. Demzufolge steigt die Übersättigung mit der Reaktivität der Proben an. Dieser Trend ist ebenso bei B1 bis B3 zu finden, mit 18 für B1, 23 für B2 und 24 für B3. Die Werte für B2 und B3 sind sehr ähnlich, das spiegelt sich in dem Verlauf der Wärmefreisetzung wieder, jedoch unterscheidet sich die Wärmefreisetzung nach 3 d um 48 J/g. Der Vergleich zwischen B1 und G1 zeigt, dass die leicht erhöhte Reaktivität von γ-C_2S gegenüber von ß-C_2S sich auch in einer leichten Erhöhung der Übersättigung widerspiegelt. Die Übersättigung scheint eine Verbindung zwischen der Kristallstruktur und der Reaktivität herzustellen, sodass es zu Überprüfen ist ob sie als Einflussparameter bei der generellen Betrachtung der Reaktivität genutzt werden kann.

Abb. 4: Darstellung der kumulativen Wärmefreisetzung in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche

Abb. 5: Darstellung der kumulativen Wärmefreisetzung in Abhängigkeit der Übersättigung in Bezug zu C-S-H-Phasen

Tabelle 2: Zusammenfassung der Ergebnisse der kumulativen Wärmefreisetzung nach 3 d, der Phasenanalyse, der spezifischen Oberfläche nach BET und der Übersättigung in Bezug zu C-S-H-Phasen

	QXRD [%]					BET $[m^2/g]$	Q(t) in 3d [J/g]	Übersättigung
	x-C_2S	XAP	ß-C_2S	γ-C_2S	Rest			(C-S-H) (ß)
X2	34	11	7	40	8	5,4	125	11
X6	47	42	-	7	4	6,7	250	18
X8	22	56	-	22	-	3,1	49	10
B1	-	-	97	3	-	1,3	4	18
B2	-	-	91	9	-	0,9	94	23
B3	-	22	46	32	-	3,3	142	24
G1	-	-	2	98	-	1,1	16	19

4. Zusammenfassung

In dieser Studie wurde die Hydratation unterschiedlicher Polymorphe des Dicalciumsilikat (C_2S) analysiert. Dabei wurde der Einfluss von Gitterdefekten und der spezifischen Oberfläche auf die Reaktivität von ß-C_2S geprüft. Die Hydratationskinetik von C_2S wurde mittels isothermer Wärmeflußkalorimetrie analysiert. Zusätzlich wurde die Zusammensetzung der wässrigen Phase dokumentiert. Aus der Ionenkonzentration wurde die Übersättigung in Bezug zu C-S-H-Phasen berechnet.
Einige Proben beinhalten hoch reaktive Polymorphe, wie x-C_2S und amorphes C_2S. Diese reagieren wesentlich schneller mit Wasser, als ß-C_2S. Alle Proben zeigen abhängig von ihrer Zusammensetzung unterschiedliche Übersättigungen, wobei ein Trend von hohen Übersättigungen bei reaktiveren Proben zu erkennen ist. Aus einer größeren spezifischen Oberfläche resultiert ebenfalls eine gesteigerte Reaktivität.
Die Resultate zeigen, dass Dicalciumsilikate schnell mit Wasser reagieren und dabei eine hohe Reaktivität aufweisen können. Diese hängt hauptsächlich vom Typ des Polymorphen, der Übersättigung in Bezug zu C-S-H-Phasen und der spezifischen

Oberfläche ab, wobei der Typ des Polymorphen in den Hintergrund der Diskussion gelangt.

Literatur

[1] J. Bensted, P. Barnes (Eds.), Structure and performance of cements: Hydration of Portlandcement, 2nd ed., Spon Press, London, 2002.

[2] T. Link, F. Bellmann, H.M. Ludwig, M. Ben Haha, Reactivity and phase composition of Ca2SiO4 binders made by annealing of alpha-dicalcium silicate hydrate, Cement and Concrete Research 67 (2015) 131–137.

[3] J.-P. Bournazel, Y. Malier (Eds.), Concrete: From Material to Structure: Highly Reactive Dicalcium Silicates for Belite Cements, 1st ed., 1996.

[4] F. von Lampe, R. Seydel, On a new Form of ß-belite, Cement and Concrete Research (1989) 509–518.

[5] S.-H. Hong, J.F. Young, Hydration Kinetics and Phase Stability of Dicalcium Silicate Synthesized by the Pechini Process, Journal of the American Ceramic Society 82 (1999) 1681–1686.

[6] H. Toraya, S. Yamazaki, Simulated annealing structure solution of a new phase of dicalcium silicate Ca 2 SiO 4 and the mechanism of structural changes from α-dicalcium silicate hydrate to α L ′-dicalcium silicate via the new phase, Acta Crystallogr B Struct Sci 58 (2002) 613–621.

[7] T. Staněk, P. Sulovský, Dicalcium silicate doped with sulfur, Advances in Cement Research 24 (2012) 233–238.

[8] J.J. Thomas, S. Ghazizadeh, E. Masoero, Cement and Concrete Research 322–328.

[9] K.L. Scrivener, A. Nonat, Hydration of cementitious materials, present and future, Cement and Concrete Research 41 (2011) 651–665.

[10] S. Garrault-Gauffinet, A. Nonat, Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation, Journal of Crystal Growth 200 (1999) 565–574.

[11] F. Bellmann, G.W. Scherer, Analysis of C-S-H growth rates in supersaturated conditions, Cement and Concrete Research (2017).

[12] D. Jansen, C. Stabler, F. Goetz-Neunhoeffer, S. Dittrich, J. Neubauer, Does Ordinary Portland Cement contain amorphous phase?: A quantitative study using an external standard method, Powder Diffr. 26 (2011) 31–38.

[13] B.H. O'Connor, M.D. Raven, Application of the Rietveld Refinement Procedure in Assaying Powdered Mixtures, Powder Diffr. 3 (1988) 2–6.

[14] P. Blanc, X. Bourbon, A. Lassin, E.C. Gaucher, Chemical model for cement-based materials: Temperature dependence of thermodynamic functions for nanocrystalline and crystalline C–S–H phases, Cement and Concrete Research 40 (2010) 851–866.

Ansprechpartner:
Dipl. Min. Annett Isserstedt-Trinke annett.isserstedt-trinke@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11

99421 Weimar

Arend, J., Wetzel, A., Middendorf, B.

Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen zur Fließmitteladsorption und Korrelation zur UHPC-Rheologie

1. Einleitung

Der Adsorptionsvorgang von Fließmittelmolekülen an Zementpartikel und an andere mineralische Bestandteile eines zementären Systems ist für die Wirksamkeit des Zusatzmittels von großer Wichtigkeit. Fließmittel sind zur Herstellung moderner Hochleistungsbetone (UHPC) unverzichtbar, da sie trotz niedrigem Wasser/Zement-Wert und einem großen Anteil an Feinstfüllern eine homogene, verarbeitbare Betonmischung ermöglichen. Dabei kommen im Fall der weit verbreiteten Polycarboxylatehter-Fließmittel (PCE) sowohl elektrostatische Wechselwirkungen des negativ geladenen Polymerrückgrats als auch sterische Effekte von Seitenketten des Kammpolymers zum Tragen. Durch die Anlagerung dieser Fließmittel wird die Agglomeration von Mischungsbestandteilen verhindert und eine homogene Dispergierung der Partikel herbeigeführt, indem oberflächenadsorbierte Polymere attraktive Partikelinteraktionen abschirmen [1,2]. Da verschiedene Faktoren die Fließmitteladsorption und –wirksamkeit beeinflussen [3], wird eine in-situ-Methode zur Messung von Fließmittelanreicherungen an Partikeloberflächen in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit und der Zusammensetzung des umgebenden Milieus angewendet, um wertvolle Informationen über die Wechselwirkungen zwischen Partikel und Polymer zu erhalten, die die Fließmittelentwicklung bereichern können. Diese fluoreszenzmikroskopische Methode ermöglicht es, Fließmittel innerhalb einer Partikelsuspension zu lokalisieren und zu quantifizieren. Dazu wird ein Fluoreszenzfarbstoff an die Fließmittelmoleküle gebunden, sodass im Experiment die ortsabhängig gemessene Fluoreszenzintensität proportional zur vorhanden Fließmittelkonzentration ist. Dadurch kann die Menge von Polymeren bestimmt werden, die sich in Abhängigkeit von pH-Wert, Ionenkonzentration und Mineralsubstrat an den Oberflächen anlagern.

2. Versuchsdurchführung

Zunächst wird die Fließmitteladsorption in Korrelation zum Zeta-Potential mineralischer Oberflächen untersucht. Dazu wird das Zeta-Potential inerter Partikel in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration im umgebenden Medium bestimmt und die Adsorption im Anschluss mit Hilfe des fluoreszenzmikroskopischen Ansatzes bei entsprechenden Versuchsbedingungen gemessen.

Im Folgenden wird die Adsorption von zwei verschiedenen Fließmitteln an Portlandzement fluoreszenzmikroskopisch gemessen und der verflüssigende Effekt dieser beiden Zusatzmittel in einem Beispielmörtel anhand des Ausbreitmaßes bestimmt.

2.1. Ausgangsstoffe

Um bei der Messung des Zeta-Potentials zeitliche Veränderungen der mineralischen Partikel durch Lösungs- oder Kristallisationsvorgänge ausschließen zu können, wie sie

beispielsweise bei der Verwendung von Zement unumgänglich wären, wurden zuerst inerte Materialen für die Untersuchung verwendet. Zum Einsatz kamen Tonerde (γ-Al_2O_3), Tobermorit ($Ca_5Si_6O_{17}\cdot 5H_2O$) als Vertreter der C-S-H-Phasen und Ettringit ($Ca_6Al_2(OH)_{12}(SO_4)_3\cdot 26H_2O$) als eines der wichtigsten Nebenprodukte bei der Hydratation von Zement. Tonerde und Tobermorit wurden kommerziell erworben, während Ettringit aus einer Lösung von Aluminiumsulfat und Calciumhydroxid-Lösung gefällt wurde [4].

Als Portlandzement für die Untersuchungen der Fließmitteladsorption und in reaktiven Systemen und der Rheologie wurde der Zement *Sulfo CEM I 52,5 R HS/NA* der Firma *Holcim* verwendet.

Die Zusammensetzung des UHPC-Mörtels, an dem die Wirksamkeit der beiden Fließmittel 45PC2 und 45PC6 anhand des Ausbreitmaßes verglichen wurde, ist Tab. 1 zu entnehmen. Für den Versuch wurde lediglich die Fließmittelkomponente variiert und alle anderen Versuchsparameter beibehalten. Die Nomenklatur der Fließmittel gibt die Länger der Polyether-Seitenketten an (in beiden Fällen 45) und das Verhältnis von Ankergruppen zu Seitenketten. Daraus ist ersichtlich, dass 45PC6 mit einem Verhältnis von 6 Carboxyl-Gruppen zu einer Seitenkette eine höhere Ladungsdichte aufweist, als 45PC2.

Tab. 1: *Zusammensetzung des UHPC-Mörtels*

Material	Anteil [kg/m³]
Zement CEM I 52.5R HS/NA	775
Silicastaub	164
Quarzpulver W12	193
Quarzsand 0,125/0,5 mm	946
Wasser	183
Fließmittel (40 wt% PCE in Wasser)	23,5

2.2. Farbstoffkupplung

Für die Untersuchungen an den inerten Partikeln wurde der Fluoreszenzmarker Fluorescin-isothiocyanat (FITC) verwendet. Da sich dieser Farbstoff zwar relativ einfach an das PCE-Molekül binden lässt, jedoch eine Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom vorliegenden pH-Wert aufweist, wurde für die Untersuchungen an hydratisierendem Zement der Farbstoff Rhodamin B verwendet. Das PCE-Molekül verfügt im Allgemeinen nicht über Ankergruppen, die eine direkte Kupplung von Fluorochromen und Fließmittelpolymer erlauben. Daher muss zunächst ein Linker-Molekül (Ethylendiamin) für die verwendeten Fluorochrome an das PCE-Molekül gebunden werden. Dieses Linker-Molekül hat einen kurzen, linearen Aufbau und weist zwei terminale Amino-Gruppen auf. Zunächst wird eine davon an die Carboxyl-Gruppen des PCE-Rückgrats gebunden. Anschließend kann im Fall von FITC die Isothiocyanat-Gruppe an die verbleibende, freie Amino-Gruppe binden, oder im Fall des Rhodamin B eine Carboxyl-Gruppe des Farbstoffs. Nach Abschluss der Reaktion wird das angefärbte Polymer getrocknet, um es in genauer Dosierung in wässriger Lösung als Fließmittel verwenden zu können.

2.3. Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen

Der Messaufbau (Abb. 1) für die Untersuchung der Fließmitteladsorption an verschiedenen Partikeln besteht aus zwei Objektträgern, die, durch einen Abstandshalter getrennt, in einem Rahmen fixiert sind. In diesen Zwischenraum wird die Messsuspension bestehend aus mineralischen Partikeln und Fließmittellösung mit definiertem Polymergehalt, pH-Wert und bekannter Ionenkonzentration eingebracht.

Abb.1: *Querschnitt des Messaufbaus für die fluoreszenzmikroskopische Untersuchung*

Um einen zementtypischen pH-Wert von ca. 12 bei den Versuchen zu gewährleisten, wurde Kalilauge als Lösungsmittel verwendet, um die Fließmittellösung herzustellen. Für die Korrelation von Zeta-Potential und Fließmitteladsorption wurden den Lösungen verschiedene Mengen an Calciumchlorid ($CaCl_2$) zugesetzt, um Calciumkonzentrationen zwischen 0 und 100 mM zu untersuchen. Die PCE-Konzentration betrug 1 mg/ml, sodass bei der Mischung von 50 µl Messlösung und 10 mg Partikel ein Massenverhältnis von 0,005 von Fließmittelpolymer zu Feststoff eingestellt wurde, was im Bereich der angewendeten Dosierung in UHPC liegt.

Für die Untersuchungen mit Zement wurde der Fließmittellösung kein Calciumchlorid zugegeben.

Mit dem Fluoreszenzstereoskop *M 205 FA* von *Leica* wurden die Proben mit farbstoffspezifischen Filtern untersucht, um die unterschiedlichen Fluoreszenzsignale (FITC grün, Rhodamin rot) zu detektieren. Die erhaltenen Bilder wurden mit Hilfe der Bildanalysesoftware *ImageJ* ausgewertet und die durchschnittliche Fluoreszenzintensität der Partikel als durchschnittlicher Grauwert pro Pixel angegeben. Dieser Wert dient als Vergleichsgröße zwischen den verschiedenen Messreihen und spiegelt die Menge an adsorbiertem Fließmittel wider.

2.4. Zeta-Potential

Zur Messung des Zeta-Potentials wurde der *ZetaProbe Analyser* der Firma *colloidal dynamics* verwendet. Dazu wurden Suspensionen der inerten Partikel in Kalilauge (pH 12) entsprechende Mengen einer ein-molaren Calciumchlorid-Lösung in Kalilauge zutitriert und das Zeta-Potential der Partikel für verschiedene Calciumkonzentrationen zwischen 0 und 100 mM gemessen.

3. Ergebnisse

3.1. Korrelation von Zeta-Potential und Fließmitteladsorption

In Abb. 2 ist die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität, also der Menge des an die Partikel adsorbierten Fließmittels, vom Zeta-Potential der Partikel zu erkennen. In reiner Kalilauge (pH 12) weist das Aluminiumoxid eine deutlich negatives Zeta-Potential auf, sodass das ebenfalls negativ geladene PCE-Fließmittel schlecht adsorbieren kann und somit nur eine geringe Fluoreszenz an den Partikeln gemessen werden konnte. In Anwesenheit von lediglich 5 mM Calciumchlorid wird die Partikeloberfläche umgeladen, was zu einer deutlich besseren Fließmitteladsorption führt, die sich in einer erhöhten Fluoreszenzintensität zeigt. Im Fall von Aluminiumoxid führt eine Erhöhung der Calciumionenkonzentration zu einer kontinuierlichen Senkung des Zeta-Potentials. Die Ursache für diese Messergebnisse ist noch unklar, jedoch ist diese Entwicklung auch bei der Betrachtung der Menge des adsorbierten Fließmittels klar erkennbar, da die Fluoreszenzintensität nach einem Maximum wieder abnimmt.

Abb.2: *Fluoreszenzintensität (schwarz) und Zeta-Potential (grau) von Al_2O_3 bei pH 12 in Abhängigkeit von der Calciumchlorid-Konzentration*

Für die anderen untersuchten Phasen Tobermorit und Ettringit wurde ebenfalls eine parallele Entwicklung von Zeta-Potential und Fluoreszenzintensität mit zunehmender Calciumkonzentration beobachtet. Im Fall dieser Phasen stellt der Graph jedoch eine Sättigungskurve dar, bei der nach der Umladung bei Calciumzugabe und entsprechendem Anstieg der Fließmitteladsorption kein Einfluss von steigenden Calciumkonzentrationen mehr auf Zeta-Potential und Fluoreszenzintensität erkennbar ist.

3.2. Korrelation von gemessener Adsorption und verflüssigender Wirkung

Um zu zeigen, dass mit Hilfe des fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungsansatzes ein Zusammenhang zwischen detektierter Fließmitteladsorption und verflüssigendem Effekt des PCEs in einem UHPC-Mörtel hergestellt werden kann, wurden die Adsorption von zwei Fließmittelpolymeren (45PC2 und 45PC6) an Portlandzement gemessen. Dabei wies das Fließmittel 45PC6 eine deutlich höhere Ladungsdichte auf, als 45PC2. Es konnte fluoreszenzmikroskopisch eine bessere Adsorption an die Zementpartikel

beobachtet werden. Die gemessene Fluoreszenzintensität war im Fall 45PC6 um ca. 30% höher. Im makroskopischen Experiment bestätigte sich der Zusammenhang, da das Ausbreitmaß des mit 45PC6 hergestellten Mörtels mit 29 cm (EN DIN 1015-3, Hägermann-Konus) einen deutlich stärkeren Verflüssigungseffekt zeigte, während das schlechter adsorbierende 45PC2 kaum zu einer Verflüssigung des Mörtels führte (lediglich 11 cm Ausbreitmaß).

4. Diskussion und Ausblick

Die sinnvolle Korrelation zwischen Zeta-Potential und Adsorption ist der erste Schritt zur Validierung dieses Analyseansatzes für Fließmitteluntersuchungen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass fluoreszenzmikroskopische und rheologische Versuchsergebnisse die gleiche Tendenz zeigen. An diesem Punkt sind detailliertere Untersuchungen notwendig, das bei der Übertragung vom mikroskopischen Experiment auf die Rheologie des Mörtels zahlreiche Faktoren zunächst nicht berücksichtigt wurden. Vielfältige Versuchsführungen, bei denen zeitliche und chemische Einflüsse auf die Wechselwirkung von Fließmittel und anorganischen Mischungskomponenten gezeigt und untersucht werden können, sind mit der fluoreszenzmikroskopischen Methode möglich, sodass sie wertvolle Informationen zur Weiterentwicklung dieser Zusatzmittel liefern wird. Ein Beispiel ist die Untersuchung der Adsorption, wenn zwei unterschiedliche Fließmittelvertreter gleichzeitig verwendet werden (Abb.3). Das grün markierte (FITC) Fließmittel 45Phos3 (Abb. 3, links) adsorbiert im Verlauf der Zeit deutlich stärker an bestimmte Bereiche des Zementkorns, als das rot markierte (Rhodamin B) 45PC2 (Abb. 3, rechts), das wiederum an anderen Stellen vermehrt adsorbiert.

Abb. 3: *Fluoreszenzbilder eines Zementpartikels unmittelbar und 20 Minuten nach Zugabe einer Fließmittelmischung aus 45Phos3 (grün/links) und 45PC2 (rot/rechts)*

Das Fließmittel 45Phos3 weist im Unterschied zu 45PC2 zusätzlich zu Carboxylat- auch Phosphat-Einheiten als Ankergruppen und Ladungsträger auf, die die Ladungsdichte deutlich erhöhen und eine stärkerer Interaktion mit frühen Hydratationsprodukten hervorrufen. Eine unterschiedliche Affinität zu verschiedenen, präsenten Klinker- und

Hydratphasen ist der Grund für diese Beobachtung und wieder in zukünftigen Arbeiten weiter untersucht.

5. Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Unterstützung dieses Projekts (389127734). Ferner danken die Autoren Herrn Prof. Plank von der TU München, dessen Arbeitsgruppe die hier verwendeten Fließmittel synthetisierte. Frau Koch ist für die Beisteuerung wertvoller Ergebnisse im Rahmen ihrer Masterarbeit gedankt.

6. Literatur

[1] H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki, *Cement and Concrete Research* **1997**, *27*, 37–50.

[2] J. Plank, E. Sakai, C. W. Miao, C. Yu, J. X. Hong, *Cement and Concrete Research* **2015**, *78*, 81–99.

[3] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, L. Gauckler, *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *323*, 301–312.

[4] T. Terai, A. Mikuni, Y. Nakamura, K. Ikeda, *Inorg Mater* **2007**, *43*, 786–792.

Ansprechpartner

Johannes Arend j.arend@uni-kassel.de
Universität Kassel
Mönchebergstr. 7
34125 Kassel

Author: Hecker, A.; Ludwig, H.-M.; Rößler, C.

Effect of cellulose ethers on properties of different cement systems, part I: Characterization of starting materials and basic investigations on synthetic C_3S

Abstract
The main objective of the research project is to determine the suitability of various cellulose ether (especially methylhydroxyethylcellulose) for SCM-containing cements. On the other hand, the mechanisms of action and side effects (influence of MC on hydration in cementitious systems) should be determined. An essential methodological approach is to evaluate the influence of MCs on individual cementitious constituents (synthetic clinker phases, SCM and their blends). Both stages of phase formation, i.e. dissolution and precipitation, will be considered independently of each other in order to derive basic conclusions regarding their interactions.

1. Introduktion

The scientific work is divided into three abstraction levels (figure 1), interaction between cement/cellulose ether (main properties of CE), model system (ion solution) and real system (mortar). Investigations are divided into three separate work packages (WP). WP1 includes the selection and characterization of raw materials. WP2 investigates water retention, thickening and hydration retardation of MC in sustainable cements. Model systems of single cement components and aqueous solutions up to SCM-containing cements are used for related investigations.

Figure 1: Schematic representation of three abstraction levels followed during the project:
1. interaction between cement/cellulose ether (main properties of CE),
2. model system and
3. real system (mortar). The grey areas are not the subject of this publication.

2. Characterization and preparation of raw materials (binder, additives, composite cements), (WP1)

All raw materials (clinker, OPC, C$A, SCM`s and methyl cellulose) that are used in this project are listed in Table 1. The raw materials were exchanged with the project partners on both sides, which ensures that the same materials are used. The selection of raw materials was made for various reasons such as local availability, technical standards and their characteristics. Pure/ synthesized cement phase were ground to a particle size smaller 63 µm with a laboratory disc mill (table 1). Results of XRD

analyses are shown in table 4. Amorphous content was determined by XRD analysis using external standard method [1].

2.1. Selection of the material systems

Table 1: Raw material used for investigations

Abbreviation	comment
C_3S (Alite)	Triclinic Ca_3SiO_5, VUSTAH, Czech Republic
Z	Ordinary Portland cement (OPC), CEM I 42.5R, Dyckerhoff, Deuna, Germany
C$A1	Rapid hardened calcium sulfatealuminate cement, China
C$A2	High belite calcium sulfatealuminate cement, China
Q1	Metakaoline, MetaMax, BASF, Germany
Q2	Calcined clay, Arginotec C, Germany
SL1	Fine steel work slag, Völklingen, Germany
SL2	Steel work slag, China
S	Granulated blastfurnace slag (GGBFS), China
V	Stone coal fly ash (SFA), China
D	Microsilica, Elkem Grade 940 U-S, BASF, Germany
MC1	Methylcellulose, MHEC (**M**ethyl**H**ydroxy**E**thyl**C**ellulose), WALOCEL MW 40.000 PFV, DOW, Germany
MC2	Methylcellulose, MHEC, WALOCEL MKX 40000 PF 01, DOW, Germany

2.2. Characterization of the starting materials (pure synthesized cement clinker phase, Cements, SCM, MC)

- **Physically characterization**

Table 2 gives an overview on the physical material parameters density such as specific surface area, density and particle size distribution (PSD), particle morphology (aspect ratio) etc.

Table 2: Density, specific surface area (Blaine, BET), PSD (slope, d`) and particle morphology (aspect ratio) of pure synthesized cement clinker phase, OPC, C$A and SCM`s

Abbreviation	Density [g/cm³]	Blaine [m²/g]	BET [m²/g]	PSD, d` [µm]	Slope n [-]	Aspect ratio [-]
C_3S			0.9	10,4	0.75	
Z	3.12	4.3	1.2	14,7	0.84	To be determined
C$A1	2.87	5.1	1.8	16,4	0.77	
C$A2	2.94	5.3	2.2	16,7	0.73	
Q1	2.61	30.6	13.0	5,6	0.98	0.80
Q2	2.62	8.3	7.1	15,1	0.75	0.80
SL1	3.25	8.9	4.9	5,7	0.93	0.86
SL2	3.40	4.3	2.2	15,4	0.80	0.85
S	2.91	4.8	1.1	12,5	0.85	0.85
V	2.46	4.9	3.1	15,3	0.81	0.90
D	2.27	52.7	23.2	0,7	0.47	0.74

- **Chemical characterization (some selected)**

Table 3: Chemical analysis (µ- X-ray fluorescence analysis) of all used SCM`s, OPC and pure clinker in wt.-%

	C_3S	**Z**	**C$A1**	**C$A2**	**Q1**	**Q2**	**SL1**	**SL2**	**S**	**V**
SiO_2	25.8	20.1	13.9	17.4	53.3	68.8	11.1	14.8	33.2	46.4
Al_2O_3	0.1	4.9	21.2	15.8	43.2	16.1	2.2	5.1	14.8	33.2
CaO	72.8	64.7	43.7	43.5	0.1	3.2	43.3	34.8	39.6	8.9
SO_3	0.0	3.5	14.2	14.7	0.5	2.8	0.4	0.3	2.5	2.1
Fe_2O_3	0.1	2.9	2.0	2.8	0.4	4.6	32.8	28.3	0.5	5.1

- **Mineralogical characterization**

Table 4: Phase composition (XRD) of used clinker minerals, cements and SCM`s in wt.-%

	C_3S	Z	C$A1	C$A2	Q1	Q2	SL1	SL2	S	V
Dry loss (100°C)	0	0.1	0	0	0.2	1.2	0.5	0.3	0.0	0.2
ignition loss (950°C)	0.4	2.2	4.4	2.0	0.7	2.3	5.8	0.6	-2.2	0.6
C_3S, Alite	99.5	60.2	0.0	0.0	0.0	0.0	2.9	0.0	0.0	0.0
C_2S, Belite	0.0	10.9	21.7	28.7	0.0	0.0	20.1	26.7	0.0	0.0
$C_4A_3$$, Yeelimit	0.0	0.0	32.0	17.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C_3A	0.0	11.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C_4AF, Brownmillerite	0.0	6.9	3.7	4.1	0.0	0.0	5.9	27.9	0.0	0.0
C_2F	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	24.5	10.9	0.0	0.0
$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, Mayenite	0.0	0.0	2.0	3.7	0.0	0.0	0.0	2.3	0.0	0.0
CaO	0.5	<1	0.0	0.0	0.0	0.0	3.8	5.4	0.0	1.9
$Ca(OH)_2$, Portlandite	0.0	0.0	<<1	0.0	0.0	0.0	6.4	3.4	0.0	0.0
$CaCO_3$, Calcite	0.0	3.9	0.0	0.0	0.0	0.0	7.0	1.4	0.0	0.0
$CaMg(CO_3)_2$, Dolomite	0.0	0.0	3.5	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$Fe^{2+}O$, Wuestite	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	11.1	14.0	0.0	0.0
Mn-wuestite	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.1	0.0	0.0
$CaSO_4$ Anhydrite	0.0	1.4	11.7	15.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.6
$CaSO_4$ $0.5H_2O$ Bassanite	0.0	3.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$CaSO_42H_2O$ Gypsum	0.0	<1	1.2	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TiO_2, Anastas	0.0	0.0	0.0	0.0	2.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TiO_2, Rutile	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.6	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO, Periclase	0.0	<1	1.4	1.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MnO, Manganosite	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.7	0.0	0.0
3Al˜O ˜ .SiO˜, Mullite	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	27.0
$KAlSi_3O_8$, Potash feldspar	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.2	0.0	0.0	0.0	0.0
KAl_2, Muscovite	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	6.6	0.0	0.0	0.0	0.0
SiO_2, Quartz	0.0	<1	< 1	1.3	1.3	58.8	1.1	0.7	0.0	9.3
X-ray amorphous	0.0	0.0	22.0	21.8	95.7	27.8	16.6	1.2	100.0	51.6
Total	100	100	100	100	100	100	100	100		100

OPC (Z)

This Portland cement (CEMI 42.5 R) has 60% C_3S (Alite) and a Blaine value of 4.3 m²/g which will cause rapid early strength development.

C$A

C$A1 and C$A2 differ substantially mineralogical in the amount of C_2S (Belite) and $C_4A_3$$, Yeelimit, which affects the setting time and the early strength behavior.

SCM`s

Microsilica (D, Elkem Grade 940 U-S) among all composite materials used in the project possesses the highest specific surface area (23 m²/g) and the highest fineness (d`=0.7 µm) (D, Table 2). The strength development of composite cements is dependent on the pozzolanic reactivity (amount of reactive SiO_2 + Al_2O_3) in calcined clays [3]. Q1 is very effective but to expensive for the most applications (concrete, mortar). Q2 is an alternative to Q1 with respect to cost evaluation. Chemical composition of all investigated materials is depicted in Table 3. The weight gain during ignition of ground granulated blastfurnace slag (S) (table 3) is caused by sulphur oxidation (2.4 wt.-% SO_3 measured with µ-RFA). The steel work slag (SL1) is a special fine ground material from plant Völklingen (Germany), SL2 is a steel work slag from

China. Impurities of fly ash were found in SL2. Particle morphology was measured with G3 morphology (Malvern). Fly ash (V, China) has the highest aspect ratio (AR) of 0.9 (table 2). About half number of V particle are spheres. AR is defined as the quotient of dmin/dmax, sphere has an AR of 1. The particle morphology may have an influence on the rheology of mortars, which is determined in WP3.

Pure/ synthesized cement phases (C_3S)

By XRD and the evaluation program according to Rietveld it was proven that C_3S is predominantly triclinic.

Methylcellulose

Two unmodified MHEC MC1 and MC2 were used. The two MC's are different essentially in DS (MC1=1,4; MC2=1,6), (Table 5). Particle morphology comparing the fiber width (MC1 7 µm) (MC2 18 µm) and fiber length (MC1 290 µm) (MC2 126 µm) as mentioned in table 5, depicts the more compact particle morphology of MC2 in comparison to MC1. The methyl cellulose is classified in practical application by its viscosity as dissolved in water. These two MCs have a viscosity of 35,500 – 39,100 mPa*s (at a MC concentration of 2 wt.-%). The viscosity is linearly depending on molecular mass (Mw). Viscosity of the two MC is very similar. The sodium chloride content of 2.4 or 2.8% is the remaining residue after industrial cleaning.

Table 5: Physico-chemical properties of MC1 (MHEC), MC2 (MHEC)

	unit	MC1	MC2
Viscosity, 2% solution, 20°C, Haake RotoVisco [1)]	mPa·s	35,500	39,100
Fiber Width Mean, average	µm	7	18
Fiber Total Length, average	µm	290	126
Molecular mass, numbers medium, Mn [1)]	g/mol	373,000	577.400
Molecular mass, weight medium, Mw [1)]	g/mol	742,500	759,500
Mw/Mn	-	1.99	1.32
Drying loss	Wt.-%	3.9	5.6
Sodium chloride. Atro [1)]	Wt.%	2.37	2.81
DS(M) [1)]	-	1.41	1.57
Total DS/MS [1)]	-	1.6	1.9

2.3 Production of the composite cements

Self-mixed composite cements were produced in order to test the influence of SCM's on the cement hydration and strength development. For this purpose, cement clinker was homogenized with SCMs. Abbreviation used in the following are documented in table 6.

Table 6: Composition of composite cements (based on one cement Z and selected SCM´s)

Abbrevation	**Composition**
Z30Q1	70% Z/ 30% Q1, Metakaoline
Z30Q2	70% Z/ 30% Q2, Calcined Clay
Z30SL1	70% Z/ 30% SL1, Fine Steel Work Slag
Z30SL2	70% Z/ 30% SL2, Steel Work Slag
Z30S	70% Z/ 30% S, Blast furnace slag
Z30V	70% Z/ 30% V, Fly Ash
Z30D	70% Z/ 30% D, Microsilica
Z15D	85% Z/ 15% D, Microsilica

2.4 Early hydration and strength development of the composite cements

Isothermal conduction calorimetry was used to evaluate the hydration kinetics of various cements.
By measuring isothermal heat release over hydration time (water/ cement ratio 0.5) the influence of SCM`s on hydration kinetics was studied (Figure 2). The most hydration retarding effect was observed for SL1 and SL2. The reason for this effect is unclear.

Figure 2: Isothermal heat release over hydration time for various SCM cements. left Q1. Q2. SL1 and SL2. Right S. V and D. OPC Z as a reference is on both sides.

Ultrasound velocity- hardening behavior, first structure (450min):
Of all investigated cements hardening was monitored by non-destructive testing using ultrasound (US) velocity measurement setup. Hardening was followed over a hydration period of 450min. Obviously the very fine metakaoline (Z30Q1) causes a significantly faster structure formation (documented by rapid increase in US- velocity) than any other composite material. Interestingly steel slag (SL1) induces slowest structure formation within the observed hydration period.

Compressive Strength (2-28 days):
Compressive strength was tested on mortar prisms. Results are displayed in Figure 3.
Obviously strength of pure OPC (Z) is only exceeded for the composite cement containing 30% metakaoline, 15% microsilica and 30% blast furnace slag. For composite cements containing microsilica (Z30D) and metakaoline (Z30Q1) it was necessary to adjust w/c ratio in order to achieve a workable consistency. Results of the strength development with adjusted w/c are shown in Figure 3 (Z30Q1_2, Z30D_2). At w/c of 0.68 (Z30Q1_2), however, a significant decrease in strength is measured. Interestingly after 28 and 56 d storage time the strength gain of cement containing calcined clay (Q2, Z30Q2), reaches the level of compressive strength of pure OPC sample. Surprising is the early strength increase of cement containing steel slag 1&2 (Z30SL1, Z30SL2). The reason for this rapid strength gain is unclear. The very likely reason for the increase in strength is that SL1 achieves it by a very high fineness (SL1 was ground by a very efficient milling procedure). The high proportion of C_4AF in SL2 (table 4) may have a significant contribution to the strength development in cement (Figure 3) with significantly lower fineness in compare to SL1. More investigations are needed to clarify these hypotheses.

Figure 3: Compressive strength development of mortar prisms from 2 to 56 days of hydration for all investigated cements. All cements with w/c=0.5; except Z30Q1_2 (w/c=0.68) and Z30D_2 (w/c=0.9), Z30quartz (reference)

The composite cement Z30S achieved after 28 days a higher strength than pure OPC (Z.) The strength of sample containing microsilica (Z30D) does not reach the reference line with 30% quartz powder (Z30quartz), that induces poor workability (low slump) with increased w/c value. The reason might be that microsilica is not homogeneously distributed in the sample (agglomerate formation).

Summary:
Results of WP1 mainly comprise detailed characterization of all materials used in the following investigations. It was obvious that the two MC selected vary in their structure and performance. Results show a significant influence of SCM on strength development of mortars. In order to ensure sufficient workability variation in water / cement ratio was necessary for cements containing SCMs with high specific surface area. Only metakaoline, blast furnace slag or microsilica containing cements could increase the strength of mortars to a higher level than OPC. However if w/c of the metakaoline mortar is slightly increased to improve workability this strength gain is lost.

2.5 Influence of methylcellulose on pure C_3S (WP2)

This work package WP2 is dedicated to investigate the basic interactions between MC and cements containing various SCM`s. It should help to clarify the origin of water retention, the retardation effect of MC of cement hydration and the thickening effect. The first step (part 1) is to explain the formation of hydro colloids in MC-water solutions. Dilatancy of MC described with SEM. DLS is used to characterize the conformation of MC in aqueous solutions. The pore solution with MC are measured viscosity depending on type of ion (all SCM`s). In the second step (part 2) is to explain the retardation depending on MC addition. The dissolution of C_3S in highly diluted solution with MC are described by means of the methods pH value, electrical conductivity and time dependent development of ion concentrations (e.g. calcium, silicate) by means ICP-OES

2.5.1 Part 1: Hydro colloids

Description of the formation of hydro colloids in cellulose ether- water solutions. The main focus is laid here on characterization of the aqueous phase of cementitious materials and the impact of MC. Firstly with dynamic light scattering (DLS) is used to characterize the conformation of MC in aqueous solutions. It was manufactured 0.5% MC solution, after 24h rest period time the solution was filtered through 0.2 µm pore-sized filters. In the DLS sample chamber, the 0.5% MC solution was diluted with water or pore solution to 0.1% MC1& MC2. In 0.1% concentration (pure) have a medium hydrodynamic diameter of MC1 12 nm and MC2 8nm. In pore solution the diameter increases with MC1 to 16nm and MC2 to 11 nm (figure 4).

Figure 4: hydrodynamic diameter of MC molecules and/or associates at a 0.1% concentration in water and in pore solution (0.17% Ca2SO4, 0.7% Na2SO4, 0.48% K2SO4, 0.71% KOH)

The goal is to quantify the swelling of cellulose ethers in model systems. The model systems will comprise different types and concentrations of ions in aqueous solution. These investigations are still running.

Dilatancy (swelling) of cellulose ethers depending on concentration and type of ion

In a first attempt (figure 5, figure 6) influence of moisture absorption on the MC fibres volume was documented for 75% and 95% humidity by ESEM imaging. The measured volume increase from 75% to 95% RH was approximately 7%, estimated by the change of the fiber geometry. On the fiber surface the beginning of adsorbtion of water on the polymer surface (hydrate) is recognizable.

Figure 5: ESEM picture of MC2 fiber. mag 500 x. 10.5 mbar pressure. 75% humidity with fibre thickness 13.4µm

Figure 6: ESEM picture of MC2 fiber. mag 500 x. 13.3 mbar pressure. 5 min 95% humidity with fibre thickness of 14.3µm

Viscosity of MC depending on concentration and type of ion

To determine flow curve of 1% MC solutions in dependence of presence of various ions in solution was used a Brookfield rheometer DV III Ultra (spindle SC4-18) at a shear rate of 0.25 s^{-1} to 159 s^{-1}. Thus, experiments were performed in the presence of ions that are contained in the cement or SCM aqueous phases. The aqueous phases were obtained as follows: cement or SCM's was mixed at w/s 10, immediately the suspensions were filtered (< 0.45 µm). Obtained aqueous phases were added to the 2 % MC solution as such to generate a 1% MC solution for viscosity measurement. From the flow curves that were measured 3 times at shear rates of up 0.25s^{-1} to 159 s^{-1} the

viscosity was determined. The viscosities were determined from flow curves at a shear rate of 2.51 s^{-1} and are listed in figure 7.

MC2 with Z- or SCM-ion solution reaches always higher viscosities was not expected. Especially good to see MC2, a high pH value of the pore ion solution reduces the viscosity of the 1% MC solution (see fig. 7). An chemical analysis of pore solution still needs to be done.

Figure 7: Viscosity of 1% MC solution mixed with aqueous phases of cement (Z) and SCM`s (Q1, Q2, SL1, SL2, S, V, D) at a shear rate 2.51 s-1, in the middle ph values of pore solution Z and SCM`s

2.5.2 Part 2: Investigation of the retarding effect of MC on hydration

The impact of MC on the pure dissolution rate of adequate cement model systems (C_3S) is determined by measuring the ion concentration in the aqueous phase (ICP-OES, electrical conductivity, pH) of a very highly diluted system (l/s=2000, continuous stirring, sampling each 15s for 180s in total). On this way the precipitation of hydrate phases is suppressed.

The retarding effect of cellulose ethers on cement hydration is investigated by separating dissolution reactions. Precipitation and hydration were not considered. The presentation of the results follows the scheme shown in table below: until now mainly results of dissolution experiments are available.

Dissolution of C_3S in presence of MC

Electrical conductivity (EC) and ion concentrations (ICP-OES) were measured in arrangements. Ions in solution are able to transport electrical current in dependence on their concentration and the kind of ion. By means of electrical conductivity measurements this effect can be used in order to characterize the dissolution of C_3S.

In all arrangements was admitted 0.2g C_3S in 400 g initial solution (0.05 M.-% C_3S), pure water or MC solution in concentration 0.1; 0.2 and 0.25%. EC shown in (figure 8) as an example MC2, MC1 demonstrate the same basic tendency. Without MC and 0.05 wt.-% C_3S solution shows the fastest increase in EC. In contrast the increase in EC is retarded by MC. MC2 concentration (0.25%) induced a strong delay in increase in EC. Which may indicate hindered dissolution.

Figure 8: Electrical conductivity at addition of 0.2g C3S in 400 g initial solution (water or MC solution in concentration 0.1; 0.2 and 0.25%)

The temporal evolution (0-180 sec.) of Ca- (Figure 9) and Si- concentrations (Figure 10) are shown for the dissolution experiment with 0.05 wt.-% C_3S. Ion concentrations in the aqueous phase are determined by ICP-OES (indictevely coupled plasma – optical emission spectroscopy, Activa-M, Horiba Ltd.)). The calcium concentration decreases from 0, 0.1, 0.2 to 0.25% MC concentration. MC1 has the same basic tendency.

Figure 9: Ca (mmol/L) concentration in aqueous phase of solution containing 0.05 wt.-% C_3S in dependence of MC addition (0.1, 0.2 and 0.25%).

Figure 10: Si (µmol/L) concentration in aqueous phase of solution containing 0.05 wt.-% C_3S in dependence of MC addition (0.1, 0.2 and 0.25%).

Summary

ESEM investigations can be used to quantify swelling behaviors of MC in dependence of aqueous solutions.

Viscosity of aqueous phase of various cements containing MC1 and MC2 were found to vary strongly, i.e. MC2 always induced an increase in viscosity, variation in dependence of cement composition is also significant.

Dissolution of C_3S revealed the following findings:

- MCs significantly reduce the Ca- and Si ion concentration if C_3S is dissolved in pure water.
- Effects of possible Ca ion complexation by MCs need to be investigated.
- In water there is a significant reduction in the C_3S resolution rate in dependence of type and concentration of MC addition.

WP 2 gives first results on the influence of MC on dissolution behavior of C_3S. This was of main interest in order to later on better understand the influence of MC on hydration, setting and strength development of cements. It was shown that at relevant, i.e. high, Ca-ion concentration MC does not influence the dissolution of C_3S. But the Ca-ion complexation needs to be better understood. Therefore, a next step will be to measure Ca-complexation ability of MC1 and MC2.

Acknowledgment

The authors acknowledge the financial support by the Sino-German Center for Research Promotion (GZ1290).

References

[1] O'Connor. B. H.; 8 Raven. M. D.: Application 8 of 8 the Rietveld Refinement Procedure in Assaying Powdered Mixtures. PowderDiffraction 3(1) (1988) 2–6.

[2] Method of testing cement –Part 2: Chemical analysis of cement; German version EN 196-2:2013

[3] Sabir. B. B.; Wild. S.; Bai. J.; Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. Cement and Concrete Composites 23 (2001)

Autors: Andreas Hecker andreas.hecker@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11

99421 Weimar

Heisig, A., Niggl, K., Urbonas, L., Heinz, D.

Einsatz von getemperten Reststoffen aus der Kaolinaufbereitung als puzzolanischer Zusatzstoff

1. Einleitung

Die CO_2-Emissionen durch die Zementherstellung werden weltweit, vor allem aber in Ländern wie Indien oder China weiter ansteigen [1]. Daher besteht für die Zementindustrie von ökologischer Seite her betrachtet eine große Herausforderung ihre Emissionen weiter zu senken. Pro Tonne Klinker müssen etwa 1,5 t Rohstoffe verarbeitet werden. Alleine rohstoffbedingt, d.h. bei der sogenannten Kalksteinentsäuerung, werden je Tonne Klinker etwa 500 kg CO_2 freigesetzt [2]. CO_2-Emissionen aus der Vorbehandlung der Rohstoffe, dem Energiebedarf des Brandes an sich und der späteren Klinkermahlung bleiben hier unberücksichtigt und belaufen sich insgesamt auf etwa 800 kg CO_2/t Klinker [1]. Schon jetzt trägt die Herstellung von Portlandzementklinker zu etwa 5 % der globalen, anthropogenen CO_2-Emission bei - Tendenz weiter steigend [1].
Ein Weg CO_2-Emissionen zu verringern ist den Einsatz von Klinker im Zement mit der Herstellung von Kompositzementen zu minimieren. Neben Kalksteinmehl, Hüttensand und Flugasche werden auch vermehrt die Eigenschaften calcinierter oder getemperter Tone untersucht [3-6]. Eine Alternative zum vergleichsweise teuren Metakaolin könnten industrielle Reststoffe sein, die bei der Kaolinaufbereitung anfallen. Ein Vertreter dieser Gruppe wird in den vorliegenden Untersuchungen bei Temperaturen zwischen 500 – 900°C getempert und auf sein puzzolanisches Verhalten nach dem Brand untersucht.

2. Untersuchungen

2.1. Ausgangsstoff

Die chemische und mineralogische Zusammensetzung des verwendeten Reststoffes ist Tab. 1 zu entnehmen.

Tab. 1: Kennwerte des Ausgangstoffes, in M.-%

<table>
<tr><td rowspan="6">kaolinhaltiger Reststoff</td><td colspan="35">Chemische Zusammensetzung</td></tr>
<tr><td colspan="5">GV*</td><td colspan="5">SiO_2</td><td colspan="5">Al_2O_3</td><td colspan="5">Fe_2O_3</td><td colspan="5">CaO</td><td colspan="5">K_2O</td><td colspan="5">Na_2O</td></tr>
<tr><td colspan="5">12,0</td><td colspan="5">49,0</td><td colspan="5">33,2</td><td colspan="5">2,5</td><td colspan="5">0,1</td><td colspan="5">1,5</td><td colspan="5">< 0,1</td></tr>
<tr><td colspan="35">mineralogische Zusammensetzung</td></tr>
<tr><td colspan="7">Quarz</td><td colspan="7">Feldspat</td><td colspan="7">Kaolinit</td><td colspan="7">Illit</td><td colspan="7">Muskovit</td></tr>
<tr><td colspan="7">5</td><td colspan="7">3</td><td colspan="7">66</td><td colspan="7">12</td><td colspan="7">13</td></tr>
</table>

* GV: Glühverlust

2.2. Versuchsdurchführung

Eine Vorbehandlung des kaolinhaltigen Reststoffes findet nicht statt. Das Material wurde in der Beschaffenheit verwendet, in der es auch im industriellen Prozess anfällt. Im Pulver waren deshalb Agglomerate vorhanden.
Der Reststoff wird in einem Laborofen bei Temperaturen von 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C und 900 °C getempert. Die Heizrate beträgt 10 K/min von Raumtemperatur auf die jeweilige Endtemperatur. Diese wird dann eine Stunde gehalten, bevor das Material dem Ofen entnommen und bei Raumtemperatur abgekühlt wird. Anschließend wird der getemperte Reststoff für 12 sek in einer Scheibenschwingmühle gemahlen, um Agglomerationen zu entfernen und eine homogene Zusammensetzung zu gewährleisten.

2.3. Untersuchungsmethoden

Zur Bestimmung des quanitiativen Phasenbestandes mittels Rietveld-Analyse (Topas, Bruker) werden den gemahlenen Proben 20 M.-% ZnO als interner Standard beigemischt. Die Röntgenbeugungsanalyse wird mit einem Diffraktometer XRD 3003TT (GE Inspection Technologies Ahrensberg GmbH & Co. KG) durchgeführt. Für die Messung wird eine Cu-Langfeinfokusröhre bei 40 kV und 40 mA verwendet. Die Messung wird in einem Messbereich von 5 bis 60 °2Theta, einer Schrittweite von 0,025° und einer Zählzeit von 6 sek/Schritt durchgeführt.
Der Aktivitätsindex wird über die Druckfestigkeit nach DIN EN 196-1:2005 und DIN EN 450-1:2012 ermittelt. Dazu werden Prismen mit den Abmessungen 160 x 40 x 40 mm hergestellt. Die Prüfung der Festigkeiten wird mit einer Prüfmaschine der Firma walter+bai AG durchgeführt. Es werden jeweils drei Prismen einer Mörtelsorte hergestellt und nach 2, 7, 28, 56 und 90 Tagen Wasserlagerung geprüft.
Der Hydratationsverlauf wird mittels Wärmeflusskalorimetrie an Leimproben verfolgt. Verwendet wird ein Kalorimeter TAM AIR III. Für die Messung werden 25 M.-% des getemperten Reststoffes mit 75 M.-% Zement CEM I 42,5 R gemischt, in Admix-Ampullen (20 ml) eingewogen und in das Kalorimeter eingebracht. Nach dem Erreichen einer konstanten Temperatur von 20 °C, wird mittels Injektionseinheit destilliertes Wasser (w/b=0,5) zugegeben und in der Ampulle gemischt. Es werden Dreifachbestimmungen durchgeführt und die Wärmefreisetzung 160 h lang aufgezeichnet.
Der Portlanditgehalt während der Hydratation wird über 90 d mit der simultane Thermoanalyse (STA, kombinierte TG mit DSC) bestimmt. Es wird das Gerät STA 449 F3 Jupiter der Firma NETZSCH verwendet. Diese erhitzt die pulverförmige Probe von Raumtemperatur mit einer Aufheizrate von 20 K/min bis auf eine Endtemperatur von 1100°C. Die Messungen erfolgen unter Stickstoffatmosphäre mit einem Gasdurchfluss von 20 ml/min. Als Referenzmaterial wird Al_2O_3 verwendet.
Porosität und Porengrößenverteilung der Leimproben werden mittels Quecksilberdruckporosimeter ermittelt. Dazu werden zwei Bruchstücke der hydratisierten Probe mit einer Gesamtmasse von etwa 5 g eingewogen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Kalzinierung

Abb. 1, links stellt die Abhängigkeit der mineralogischen Zusammensetzung des getemperten Reststoffes dar. Bei 500 °C Kalzinierungstemperatur bilden sich erste amorphe Anteile. Der Gehalt an amorpher Phase wächst mit steigender Temperatur an. Die Steigerungsrate jedoch sinkt ab 700 °C. Bei einer Kalzinierungstemperatur von 800°C bzw. 900 °C kann kein kristalliner Kaolinit mehr nachgewiesen werden. Mit zunehmen-

der Temperatur nimmt gleichfalls der Anteil sonstiger, kristalliner Schichtsilikate wie Illit und Muskovit ab. Hervorzuheben ist, dass gemäß Abb. 1, links, die Entwässerungsreaktion dieser Minerale erst ab einer Temperatur von etwa 600°C stattfindet – dann, wenn der Kaolinit bereits weitestgehend amorphisiert wurde. Insgesamt ist ein direkter Zusammenhang zwischen der Abnahme des Kaolinit-Anteils und der Zunahme des Gehalts amorpher Bestandteile erkennbar. Daraus folgt, dass die amorphen Anteile im kalzinierten Reststoff hauptsächlich aus Metakaolin bestehen müssen. Der Dehydroxylierungsgrad des Kaolinits, welcher nach [7] als wichtigen Faktor für die Reaktivität getemperter Tone gilt, beträgt bei Kalzinierungstemperaturen von 800 °C und 900 °C 100%.

Abb. 1: Abhängigkeit der mineralogischen Phasenzusammensetzung von der Kalzinierungstemperatur (links), Druckfestigkeit an Mörtelprismen nach 2, 7, 28, 56 und 90d (rechts)

3.2. Puzzolanität

3.2.1 Aktivitätsindex

Zur Ermittlung der Puzzolanität werden in diesen Untersuchungen die Druckfestigkeitsentwicklung und der sogenannte Aktivitätsindex herangezogen. Die Herstellung der Probekörper und der Ersatz von Zement durch den puzzolanischen Zusatzstoff wird in Anlehnung an die DIN EN 196-1:2005 und DIN EN 450-1:2012 durchgeführt.
Neben den bei 500 – 900 °C kalzinierten Reststoffen, werden für die Herstellung der Mörtelprismen CEN-Normsand, entionisiertes Wasser und Zement CEM I 42,5 R nach DIN EN 197-1 eingesetzt.
Für die Mörtelproben mit kalziniertem Reststoff wird das Bindemittel aus 75 M.-% CEM I 42,5 R und 25 M.-% getempertem Material gemischt. Das Bindemittel der Referenzprobe besteht aus 100 M.-% Zement. Der Wasser/Bindemittel-Wert (w/b-Wert) beträgt 0,5.
In Abb. 1, rechts sind die Mittelwerte der Druckfestigkeit der Mörtelprismen nach 2, 7, 28, 56 und 90 Tagen Hydratationsdauer dargestellt. Zwei Tage nach Wasserzugabe befinden sich die Druckfestigkeiten der Prismen mit dem bei 500 °C bis 900 °C kalzinierten Reststoff mit etwa 30 N/mm² deutlich unter der Druckfestigkeit der Referenzprobe. Die nach sieben Tagen Hydratationszeit untersuchten Mörtelprismen weisen

eine unterschiedlich starke Druckfestigkeitssteigerung auf. Dabei zeigen die Mörtelprismen der bei 900 °C kalzinierten Proben einen Festigkeitszuwachs um 99% im Vergleich zur Zwei-Tages-Festigkeit, wohingegen die Referenzprobe nur um 25% an Druckfestigkeit gewinnt. Die Steigerungsraten der Festigkeiten der übrigen Probekörper befinden sich zwischen diesen beiden Extremwerten. Einzig die die Mörtelprobe „500 °C" erreicht die Festigkeit der Referenzprobe nicht. Dahingegen weisen die Druckfestigkeiten der Prismen „600 °C", „700 °C", „800 °C" und „900 °C" mindestens den Wert der Referenzprismen auf.
In einem Probenalter von 28 Tagen setzt sich dieser Trend fort: alle Probekörper zeigen Festigkeitssteigerungen, wobei die Prismen „500 °C" weiterhin unter und die restlichen Mörtelproben im Schwankungsbereich oder über der Druckfestigkeit der Referenzproben liegen. Ab 28 Tagen Hydratationsdauer stagniert die Festigkeitsentwicklung der Mischungen mit Puzzolananteil. In dieser Arbeit werden Druckfestigkeiten von 116 % (Aktivitätsindex) bezogen auf die Druckfestigkeit der Referenzprobe erreicht. Die vorliegenden Ergebnisse stimmen mit Daten von Beuntner et al. [3] und Tironi et al. [8] überein, welche mit Austauschraten von 20 M.-% [3] und 30 M.-% [8] ebenfalls Aktivitätsindizes von über 100 % in Abhängigkeit von der Brenntemperaturen oder der Ausgangsstoffzusammensetzung erreichen.
Nach einer Hydratationsdauer von sieben Tagen werden Aktivitätsindizes von 76% (500 °C) bis 116% (900 °C), welche sich zu den Prüfzeitpunkten nach 28, 56 und 90 Tagen analog zu den Druckfestigkeiten nicht mehr wesentlich verändern. Da die Druckfestigkeiten der mit kalziniertem Reststoff versetzten Mörtelproben ab einem Zeitpunkt von 28 Tagen stagnieren und die Entwicklung der Festigkeit der Referenzproben weiterhin voranschreitet, nimmt der Aktivitätsindex auf etwa 106% nach 90 Tagen ab. Das vergleichsweise schnellere Reaktionsverhalten des kalzinierten Reststoffes liegt nicht an einer höheren Feinheit, da lasergranulometrische Untersuchungen eine gröbere Korngrößenverteilung im Vergleich zum Referenzzement aufzeigen.
Mit dem Referenzzement CEM I 42,5 R wurden daneben Vergleichsversuche mit einer als Betonzusatzstoff zugelassenen Flugasche (FA) durchgeführt. Dabei wurden ebenfalls 25 M.-% des Zements durch die Flugasche ersetzt und Mörtelprismen nach DIN EN 196-1 und DIN EN 450- 1 hergestellt. Die Druckfestigkeiten der mit FA versetzten Mörtelprismen überschreiten den Wert der Referenzprobe nicht. Es wird ein maximaler Aktivitätsindex von 88% nach 90d erreicht. Während die Festigkeiten der Proben mit kalziniertem Reststoff ab einem Probenalter von 28 Tagen nicht mehr zunehmen, ist bei den Mischungen mit Flugasche analog zur Referenz ein weiterer Festigkeitsanstieg zu erkennen.

3.2.1 Hydratationsverlauf

Parallel zu den Festigkeitsuntersuchungen werden für die Ermittlung des Portlanditgehalts und der Porengrößenverteilung des Zementsteingefüges Leime mit einem w/b-Wert von 0,5 hergestellt. Das Bindemittel setzt sich analog aus 75 M.-% CEM I 42,5 R und 25 M.-% kalziniertem Reststoff zusammen.
Für die Untersuchung der Leime mittels STA und Hg-Druckporosimetrie werden je Mischung 100 g Bindemittel mit 50 g entionisiertem Wasser angerührt und in verschließbare Gläschen gefüllt. Für die Messungen mittels STA wird die Hydratation der jeweiligen Proben gestoppt, indem sie zuerst grob gebrochen, dann in einer Kugelmühle zusammen mit Isopropanol aufgemahlen und anschließend bei einer Temperatur von 40 °C getrocknet werden. Für die Bestimmung des Porengefüges werden grobe Bruchstücke verwendet.

Zudem werden durch Wärmeflussmessungen die Hydratationseigenschaften von Zementleimen innerhalb der ersten Stunden nach Wasserzugabe ermittelt. Es werden die Leime „500 °C“ und „800 °C“ (75 M.-% CEM I 42,5 R und 25 M.- % kalzinierter Reststoff) sowie der Referenzleim (100 M.-% CEM I 42,5 R) gleichzeitig gemessen (w/b = 0,5) und zum Vergleich direkt gegenübergestellt.
Die Ergebnisse der Wärmeflusskalorimetrie sind in Abb. 2 dargestellt. Sie zeigt, dass durch den Einsatz des kalzinierten Reststoffes keine signifikante Verzögerung des Hydratationsverlaufs erzeugt wird. Lediglich eine etwas anders verlaufende erste Oberflächenreaktion innerhalb der ersten 30 min der Hydratation zeichnet die Kurve des Leims „800 °C“ auf. Nach einer Hydratationsdauer von etwa 10 bis 12 Stunden entstehen die zweiten Peaks der Wärmestromkurven „500 °C“ und „800 °C“ mit etwa 3,25 mW/g und der Referenz mit 4 mW/g.

Abb. 2: Wärmeflusskurven der Leime „Referenz“, „500 °C“ und „800 °C“

Nach dem zweiten Peak fallen die Wärmeflusswerte der einzelnen Proben mit unterschiedlich starker Neigung. Nach Beendigung der Wärmeflussmessungen nach 160 h beträgt die Hydratationswärmemenge der Referenzprobe etwa 357 J/g, während die Proben „500 °C“ und „800 °C“ mit 313 J/g und 336 J/g geringere Werte aufweisen.
Nach Avet et al. [9] kann die Wärmeflussmessung als Maß für die Beurteilung der puzzolanische Reaktionsfähigkeit kalzinierter Tone verwendet werden. Tatsächlich zeigt die Wärmemenge hydratisierter Modellleime eine starke Korrelation zur Druckfestigkeit. Das kann bereits nach einer Hydratationszeit von sechs Tagen Aufschluss über die Reaktionseigenschaften kalzinierter Tone geben. Je größer die Hydratationswärmemenge zu diesem festgelegten Zeitpunkt ist, desto höher ist die Druckfestigkeit auch zu späteren Prüfzeiten. Nach 144 Stunden (= 6d) haben die Leime „500 °C“ und „800 °C“ Wärmemengen von 309 J/g und 330 J/g entwickelt. Übereinstimmend mit den Ergebnissen von Avet et al. [9] entwickeln die Mörtelprismen „500 °C“ durchgehend geringere Festigkeiten als die Mörtelprismen „800 °C“.

Abb. 3: Entwicklung des Portlanditgehalts (mittels DSC) über die Hydratationsdauer (links), Anteil Gel/Kapillarporenvolumen am Gesamtporenvolumen nach 28d Hydratation (rechts)

Zur Ermittlung des Hydratationsverhaltens der kalzinierten Reststoffe im späteren Alter werden die Zementleime zusätzlich mittels Thermoanalyse untersucht. Als Indikator für die puzzolanische Reaktion kalzinierter Tone gilt unter anderem die Entwicklung des Portlanditgehaltes im Zementleim über die Hydratationszeit. Dieser wird nach 2, 7, 28, 56 und 90 Tagen ermittelt.
Im Vergleich zur Referenzprobe enthalten die mit kalziniertem Reststoff versetzten Proben durchgehend geringere Portlanditgehalte (Abb. 3, links), wobei in diesem Zusammenhang neben der puzzolanischen Hydratationsreaktion auch eine Verminderung des C_3S-Gehaltes in der Mischung durch den Austausch von Portlandzementklinker berücksichtigt werden muss. Dennoch ist bei Proben mit höheren Kalzinierungstemperaturen (> 600 °C) ein zusätzlicher Portlanditverbrauch erkennbar. Der CH-Gehalt der Referenzprobe nimmt durch die Hydratationsreaktionen von C_3S (Alit) und β-C_2S (Belit) aus dem Zement zu, während die mit kalziniertem Reststoff versetzten Proben eine geringere Zunahme, eine Stagnation oder sogar eine Abnahme zeigen. Im Allgemeinen nimmt der Portlanditgehalt in Abhängigkeit sowohl von der Hydratationszeit als auch von der Kalzinierungstemperatur – und damit dem Metakaolingehalt des Zusatzstoffes – ab.

3.2.1 Porosität

Die puzzolanische Reaktivität kann ebenfalls über die Porengrößenverteilung beurteilt werden. Locher [10] definiert den Bereich der Kapillarporen ab einem Durchmesser von 20 nm. Weil vor allem Kapillarporen Auswirkungen auf physikalische und mechanische Eigenschaften des Zementstein- und Betongefüges haben, wird in Hinsicht auf die Auswirkungen der Verwendung von getemperten Tonen als Betonzusatzstoffe dieses Porengefüge als maßgebend für erste Betrachtungen erachtet.
Insgesamt nimmt das Porenvolumen mit zunehmender Hydratationszeit und steigender Kalzinierungstemperatur der kalzinierten Reststoffe ab. Mit zunehmender Zeit und Kalzinierungstemperatur verringert sich der Kapillarporenraum, während der Gelporen-

raum anteilig zunimmt (Abb. 3, rechts). Die Gesamtporosität der Referenz ist dabei durchgehend niedriger als die der übrigen Proben. Allerdings zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen der Porenverteilung im Kapillar- und Gelporengehalt. Damit lassen sich Rückschlüsse auf die Druckfestigkeit ziehen: trotz einem im Vergleich zur Referenz höherem Gesamtporenvolumen ist der auf die Druckfestigkeit einflussnehmende Kapillarporenraum in den mit kalziniertem Reststoff versetzten Proben „700 °C", „800 °C" und „900 °C" kleiner.
Nach 28 Tagen Hydratationszeit weist der Referenzleim im Vergleich zu Leim „500 °C" ein geringeres Kapillar-, Gel- und Gesamtporenvolumen auf. Währenddessen ist bei den Leimen „600 °C" bis „900 °C" mit steigender Kalzinierungstemperatur eine Abnahme des Kapillarporenvolumens erkennbar. Das ist auf die bei höheren Kalzinierungstemperaturen entstehenden größeren amorphen Anteile in den Reststoffen zurückzuführen. Dadurch befinden sich im Zement-Puzzolan-Wasser-Gemisch abhängig vom verwendeten kalzinierten Reststoff unterschiedliche Mengen an amorphen und damit hochreaktiven Stoffen. Die Menge amorpher Phasen ist, wie bereits von Avet et al. [9] beschrieben, ein bestimmender Faktor für das Hydratationsverhalten.

Abb. 3, rechts zeigt die Verteilung der Porenanteile in einem Alter von 28 Tagen. Während das Verhältnis des Gelporenvolumens zum Kapillarporenvolumen beim Referenzleim und bei Leim „500 °C" etwa ausgeglichen ist, so steigt dieses mit steigender Kalzinierungstemperatur des Reststoffes bis zur Probe „900 °C" auf einen Wert von etwa sieben an.

4. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein industrieller Reststoff, der bei der Kaolinaufbereitung anfällt und bislang deponiert wird, untersucht. Er enthält neben Kaolinit (66 M.-%) auch Illit (12 M.-%) und Muskovit (13 M.-%). Dieses Ausgangsmaterial wird bei Temperaturen von 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C und 900 °C in einem Laborofen getempert. Mit steigender Kalzinierungstemperatur wächst der Anteil amorpher Phasen im getemperten Reststoff. Bei einer Temperatur von 800 °C ist das Maximum amorpher Phasen mit 76 M.-% erreicht.
Der bei verschiedenen Temperaturen behandelte Reststoff wird jeweils zusammen mit einem Prüfzement CEM I 42,5 R zu Kompositzement vermischt. Die Substitutionsrate liegt bei 25 M.- %. Nach DIN EN 196-1 und DIN EN 450-1 werden aus den Kompositzementen und einem Referenzzement (100 M.-% CEM I 42,5R) Mörtelprismen hergestellt. Diese werden nach 2, 7, 28, 56 und 90 Tagen geprüft. 28 Tage nach Wasserzugabe werden Aktivitätsindizes von maximal 116 % ermittelt.
Die Kapillarporosität wird an Zementleimen (w/b=0,5) ermittelt. Die Leimproben zeigen mit steigender Kalzinierungstemperatur der Reststoffe sowie zunehmendem Probenalter eine abnehmende Kapillar- sowie Gesamtporosität.
Während die Referenzprobe mit zunehmender Hydratationszeit Portlandit freisetzt, sinkt dessen Gehalt in den mit kalzinierten Reststoffen versetzten Proben. Es findet daher nachweislich eine puzzolanische Reaktion statt, wodurch Portlandit verbraucht wird.
Wärmeflussmessungen zeigen, dass der Ersatz von Zement durch 25 M.-% getemperte Schluffe zu keiner Verzögerung der Hydratationsreaktion, jedoch zu einer verringerten Wärmefreisetzung führt.
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass aus dem industriellen Reststoff durch Kalzination bei Temperaturen zwischen 700 °C und 800 °C ein puzzolanischer Zusatz-

stoff mit einer im Vergleich zu einer zugelassenen Flugasche höheren Leistungsfähigkeit herstellen lässt.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei L. Irbe, M.Sc. für die XRD-Auswertung.

Literatur

[1] International Energy Agency (IEA) & World Business Council for Sustainable Development (WBCSD): Cement Technology Roadmap 2009: Carbon Emissions Reductions up to 2050, 2009

[2] M. Achternbosch, et al.: Klimaschonender Zement. Systemanalyse zu zementären Bindemitteln, TATuP - Zeitschrift des ITAS zur Technikfolgenabschätzung, 18 (2009) S. 73-77

[3] N. Beutner: Leistungsfähigkeit großtechnisch calcinierter Tone und deren Wirksamkeit in zementären Systemen, Innovationen in Beton - 1 DAfStb-Jahrestagung mit 54 Forschungskolloquium, Bochum, 2013, S. 239-244

[4] R. Fernandez, et al.: The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite, Cem. Concr. Res., 41 (2011) S. 113-122

[5] A. Tironi, et al.: Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans, Construction and Building Materials, 28 (2012) S. 276-281

[6] A. Trümer, Ludwig, H.-M.: Special durability issues of concretes made with composite cements containing calcined clays, 14th International Congress on the Chemistry of Cement, Beijing, China, 2015,

[7] S. Mohammed: Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: A review, Construction and Building Materials, 140 (2017) S. 10-19

[8] A. Tironi, et al.: Thermal analysis to assess pozzolanic activity of calcined kaolinitic clays, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 117 (2014) S. 547-556

[9] F. Avet, et al.: Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays, Cement and Concrete Research, 85 (2016) S. 1-11

[10] F.W. Locher: Zement - Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Verlag Bau + Technik, Düsseldorf, 2000

Ansprechpartner:

Dr.-Ing. Anne Heisig anne.heisig@tum.de
Technische Universität München
Baumbachstraße 7

81245 München

Herrmann, J.; Rickert, J.

Influences of common temperatures on interactions between superplasticizers and cements with limestone or slag

1 Introduction

Investigations of the interactions between cements and superplasticizers have mostly been carried out at temperatures of around 20°C. This was done to obtain defined conditions for specific analyses focusing on basic influences of superplasticizers [1,2] or cement constituents [3,4]. Effects of deviating temperatures have mostly been tested in the context of high-performance concrete, e.g. self-compacting concrete [5]. Knowledge on influences of common temperatures on cement-superplasticizer-interactions in normal concrete, which is the clear majority, is therefore important to prevent unwanted reactions such as too quick consistency loss or late plasticisation during all-year-round construction work.

Interactions between superplasticizers and cements at common temperatures from 5°C (cold weather concreting) to 30°C (hot weather concreting) were investigated. These temperatures represent the minimum and maximum temperatures for the placement of concrete acc. EN 206 and DIN 1045-3, respectively, at which concreting is permitted generally without further measures.

Tests were carried out in a temperature chamber using three superplasticizers and five cements. One superplasticizer based on naphthalene sulfonate and two on polycarboxylate ether (PCE). One PCE was recommended for ready-mixed concrete, the other for concrete for precast components. The cements had the same clinker and calcium sulphate, as well as up to 35 mass % limestone or up to 80 mass % blastfurnace slag. The sorption of the superplasticizers, their dispersing effect and the plasticisation time were determined by way of TOC analyses, rheometry and consistency tests. Zeta potential measurements and pore solution analyses supplemented these investigations. The findings were validated in concrete trails.

2 Experimental programme

2.1 Materials

Characteristic values of the limestone (LL) and granulated blastfurnace slag (S) are shown in **Tab. 1**. Both materials met the particular requirements of EN 197-1 on main constituents of cement. The marly limestone LL exhibited a content of calcite of approx. 85 mass %. The remaining were clay minerals such as feldspar and mica that primarily generated the high specific surface area. The blastfurnace slag S had typical chemical

composition, was almost glassy and substantially lower in the specific surface area than the marly limestone at similar fineness (x').

Tab. 1: Characteristic values of the limestone (LL) and granulated blastfurnace slag (S)

	LOI	TOC	MBV	C/S/A/F/M	glass	x'	BET
	mass %	mass %	g/100g	mass %	%	µm	cm²/g
LL	38.0	0.1	0.51	48/8/2/1/1	n.d.	16.8	68,101
S	0.3	n.d.	n.d.	42/35/11/0/8	97	18.6	7,150

LOI: loss on ignition, EN 196-2; TOC: Total Organic Carbon, EN 13639; MBV: methylene blue value, EN 933-9; C/S/A/F/M: $CaO/SiO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3/MgO$, EN 196-2; glass: glass content acc. Drissen, P. ZKG. 1994, 47; x': position parameter of RRSB particle size distribution; BET: specific surface area, ISO 9277 (N_2); n.d.: not detremined

Portland cement CEM I 42,5 R (CEM I) acc. EN 197-1 was used for reference and to produce the cements with several main constituents. The designation, composition and characteristic values of the cements are shown in **Tab. 2**. The cements met the requirements of EN 197-1 on common cements.

Tab. 2: Designation, composition and characteristic values of the cements

designation	composition			characteristic values				
	CEM I	further main constituent		WD	IS	strength, MPa		
	mass %	mass %	type	mass %	min	2 d	7 d	28 d
CEM I	100	0	-	27.5	155	32	50	59
Z35LL	65	35	LL	28.0	165	19	29	33
Z35S	65	35	S	26.5	170	20	44	62
Z55S	45	55	S	25.5	185	12	34	57
Z80S	20	80	S	25.5	250	n.d.	22	44

WD: water demand, EN 196-3; IS: initial setting, EN 196-3; strength: compressive strength acc. EN 196-1; n.d.: not determined

The superplasticizers were commercially available and in accordance with EN 934-2. The superplasticizer based on naphthalene sulfonate was abbreviated to "NS". The PCE recommended for the use in ready-mixed concrete was termed "PCE1" and that for concrete for precast components "PCE2".

2.2 Methods

Except for the superplasticizers which were stored at 20°C, all materials and the equipment for mixing and testing was stored for at least for 24 h at the particular temperature. Fresh cement paste (w/c = 0.35) was prepared by mixing deionised water and cement in a mixer acc. EN 196-1 at approx. 140 rpm for 30 s. A break of approx. 30 s was taken to reincorporate the material that had adhered at the bottom and the walls of the mixing bowl. Mixing was re-started for 90 s at approx. 140 rpm. Superplasticizer was added 90 s after the water addition and mixed for 60 s. The quantities of superplasticizer added were referred to the dry material content (active agent) and with respect to the mass of the cement. The quantity of water within the superplasticizer was taken into account for the amount of mixing water. For each superplasticizer dosage, a

fresh cement paste was prepared to maintain influences on the hydration and sorption processes most consistent.

Pore solution was separated for approx. 60 s using a Buchner funnel with a blue-ribbon filter, filtered by a 0.45 µm syringe filter and diluted in equal proportions of 1 to 2 with deionised water. Ion concentrations were determined by chromatography. The difference between the content of Total Organic Carbon (TOC) in pore solution and the TOC added with the superplasticizer was the quantity of superplasticizer sorbed (i.e. adsorbed or absorbed [6]). The content of TOC was determined acc. EN 1484. The TOC content of the particular pore solution without superplasticizer was taken into account.

The zeta potential of fresh cement paste was determined via an electro-acoustic measurement device acc. [7]. Rheometric properties of fresh cement paste and the dispersing effect of the superplasticizers were determined using a rheometer for building material suspensions. Immediately after mixing, the fresh cement paste was filled into the tempered vessel and a paddle was inserted into it. The vessel rotated gradually at 60, 80, 100, 80 and 60 rpm in turns of 5 min. Via the torque T_i at 80 and 60 rpm (N_i), "g" as for yield stress (intercept vertical axes) and "h" for plastic viscosity (balance line slope) were calculated by $T_i = g + h \cdot N_i$ assuming flow properties acc. Bingham. The torque at 80 rpm at approx. 20 min was used to determine saturation. Saturation of the particular cement-superplasticizer-combination at the respective temperature was reached when the torque could not be reduced considerably further by higher dosages (active agent) of superplasticizer.

The duration of plasticisation of fresh cement paste was determined using a mini-slump flow test on the basis of EN 12350-8 with a mini-slump cone acc. EN 1015-3. Between the tests, cement paste was stored at the particular temperature in a plastic bowl covered with a damp cloth to reduce evaporation. Prior to testing, the sample was homogenized by stirring it up with a spoon.

3 Results and discussion

3.1 Pore solution composition, zeta potential and rheometric properties

The ionic composition of the pore solution and the zeta potential as a function of the proportion of blastfurnace slag in the cement and the temperature are shown in **Fig. 1**. With temperature decreasing from 30°C to 5°C as well as with increasing proportion of blastfurnace slag in the cement the concentrations of the alkali ions (sodium, Na^+, and potassium, K^+) decreased almost linearly (**Fig. 1** A). This is attributed to both changes in the solubility and content of alkali-bearing compounds in the cement. The solubility of e.g. potassium sulphate decreases with decreasing temperature and the content of readily soluble alkalis decreased with increasing proportions of blastfurnace slag that is still virtually inactive in the early period of cement hydration. These temperature related differences decreased with increasing proportion of blastfurnace slag in the cement.

Fig. 1: Ionic composition of pore solution (A) and zeta potential (B) as a function of the proportion of blastfurnace slag in the cement and the temperature

The concentration of sulphate ions (SO_4^{2-}) in the particular pore solution was the consequence of two opposite effects. The SO_4^{2-} concentration decreased with increasing proportion of blastfurnace slag in the cement and increased with decreasing temperature because of the increased solubility of e.g. bassanite. The concentrations of the mentioned ions did not change notable within the test duration of 120 min. The concentration of calcium ions (Ca^{2+}) increased with increasing proportions of blastfurnace slag in the cement as well as with decreasing temperature. This was the result of the decrease in the alkalinity of the pore solution by increasing the blastfurnace slag content of cement and the increased bassanite solubility at lower temperatures. Because of the still virtually inactive character of blastfurnace slag, the ionic composition of the suspension of blastfurnace slag and water (100 mass % in **Fig. 1** A) was more or less independent of the temperature.

The variations in the ionic composition of the pore solution changed the zeta potential (**Fig. 1** B). So, decreasing temperatures and increasing proportions of blastfurnace slag in the cement shifted the zeta potential of fresh cement paste from slightly negative to slightly positive values. Variations in the pore solution composition and zeta potential, respectively, influence the effect of superplasticizers.

The rheometric properties of the particular suspension are shown in **Fig. 2**. With decreasing temperature the value g for yield stress of the reference paste with Portland cement decreased (**Fig. 2** A, 0 mass % blastfurnace slag) resulting in softer consistencies. This can be attributed to the decreasing reactivity of Portland cement associated with reducing the temperature and hence the larger proportion of mixing water available for liquefaction.

The value for yield stress also decreased with increasing proportions of blastfurnace slag in the cement due to the increased amount of less reactive surfaces, improved cement's particle size distribution and thus the decreased water demand (cf. **Tab. 2**). Be-

cause of the lower water demand of the cements with blastfurnace slag and by keeping the w/c ratio on a constant level more water was available for liquefaction. The value for plastic viscosity increased slightly with decreasing temperature and increasing proportion of blastfurnace slag in the cement (**Fig. 2** B).

Fig. 2: Rheometric properties g for yield stress (A) and h for plastic viscosity (B) as a function of the proportion of blastfurnace slag in the cement and the temperature

3.2 Saturation dosage

The saturation dosage of fresh cement paste with Portland cement as well as cements with 35 mass % limestone LL or up to 80 mass % blastfurnace slag S as a function of the temperature and the superplasticizer is shown in **Fig. 3**. Regardless of the temperature and the cement, the saturation dosages of fresh cement pastes with naphthalene sulfonate (**Fig. 3** A) were higher than those with polycarboxylate ether (**Fig. 3** B and C). Independent of the superplasticizer, the saturation dosages of the reference pastes with Portland cement (CEM I) decreased considerably on reducing the temperature from 30°C to 5°C. This can be attributed to the reduced cement's reactivity at lower temperature, the larger proportion of water available for liquefaction and fewer hydrates to cover with superplasticizer.

The influence of temperature on the saturation dosage always decreased with increasing proportion of blastfurnace slag S in the cement (**Fig. 3** A - C). This was due to the lower content of clinker (reactive, temperature-dependent component) in the cement resulting in an increase in the robustness of the respective cement-superplasticizer-interactions against temperature fluctuations.

Fig. 3 also shows that increasing proportions of blastfurnace slag S up to 80 mass % in the cement resulted in decreased saturation dosages mainly account on the smaller specific surface area of the blastfurnace slag. The samples with cements with 55 or 80 mass % blastfurnace slag S (Z55S and Z80S) exhibited thus low saturation dosages nearly unaffected by the temperature. The samples with cement with 35 mass % marly

limestone LL (Z35LL), with its large specific surface area due to clay minerals, increased the saturation dosage in comparison to the same proportion of calcitic limestone or blastfurnace slag (Z35S). Therefore, more superplasticizer may be needed to achieve the same plasticisation compared to the CEM I.

Fig. 3: Saturation dosage (active agent) of fresh cement paste as a function of the temperature, the proportion of limestone LL or blastfurnace slag S in the cement and the superplasticizer

3.3 Sorption, dispersing effect of PCE and duration of plasticisation

The dispersing effect of the PCE and the duration of plasticisation as a function of the temperature and the proportion of blastfurnace slag S in the cement is shown in **Fig. 4** A and B. In **Fig. 4** C and D the time-dependent sorption of the PCEs as a percentage of the dosage is shown. The superplasticizer dosage (active agent) in mass % of cement is given in the key. In contrast to PCE1, the mode of action of PCE2 was considerably more temperature-depending (**Fig. 4** B). The desired strong dispersing effect and short plasticisation time of that PCE for precast concrete at 20°C was amplified at 30°C whereas at 5°C the performance was more like that of a PCE for ready-mixed concrete: the plasticisation was only moderate and hardly diminished within the test duration. This can be attributed to the temperature-dependent sorption behaviour of PCE2 (**Fig. 4** D). In the course of experiment PCE2 desorbed at 30°C and 20°C whereas at 5°C sorption mostly increased with time. Increasing proportions of blastfurnace slag in the cement compensated the temperature-dependent mode of action of this PCE to a more uniform performance at varying temperatures.

Fig. 4: Dispersing effect, duration of plasticisation and sorption of PCE as a function of the temperature and the proportion of blastfurnace slag S in the cement; dosage of superplasticizer (active agent) in mass % of cement

4 Conclusions

With temperature decreasing from 30°C to 5°C the superplasticizer saturation dosage of the reference with Portland cement decreased considerably. The use of the same concrete composition and especially superplasticizer dosage at both temperatures without any adjustment may result in an underdosing or overdosage of superplasticizer due to differences in temperature.

The influence of temperature on the saturation dosage decreased extensively with increasing proportions of further main constituents besides clinker in cement. Higher proportions of granulated blastfurnace slag in cement resulted always in lower and comparatively less temperature-dependent saturation dosages. In principle, this is also the case for limestone. Compared to blastfurnace slag, constituents with a far larger specific surface area (e.g. limestone with higher clay content) increased the saturation dosage. Especially at lower temperatures this may even make more superplasticizer necessary achieving the same flowability as with Portland cement.

Depending on the nature and molecular structure of the superplasticizers the mode of action changed significantly with decreasing temperature. Cements with several main constituents compensated more effectively the temperature-depending action mechanisms of the superplasticizers and clearly balanced out the consistency of fresh cement paste and concrete.

Acknowledgement

The IGF project 18642 N of VDZ gGmbH was supported by the AiF within the framework of Industrial Collective Research (IGF) of the Federal Ministry of Economic Affairs and Energy on the basis of a decision of the German Bundestag.

References

[1] Aitcin, P.-C. et al., 1994. Superplasticizers: How they work and why they occasionally don't. Concrete International 16 (5), pp.45-52.

[2] Griesser, A., 2010. Cement-superplasticizer interactions at ambient temperatures. PhD thesis. Zürich : ETH.

[3] Herrmann, J.; Rickert, J., 2012. Einfluss des Zementhauptbestandteils Kalkstein bzw. Hüttensand auf die Rheologie von Zementleim und Beton sowie Wechselwirkungen mit Fließmitteln. In: Bauhaus-Universität Weimar (ed.): 18. Internationale Baustofftagung ibausil (Weimar, 12.-15.09.2012). Proceedings 1, pp.780-787.

[4] Herrmann, J.; Rickert, J., 2015. Influences of fly ash on rheological properties of fresh cement paste and on cement's interactions with superplasticizers. In: Bauhaus-Universität Weimar (ed.): 19. Internationale Baustofftagung ibausil (Weimar, 16.-18.09.2015). Proceedings 1, pp.1255-1262.

[5] Schmidt, W. et al., 2013. Optimierung der Robustheit von selbstverdichtendem Beton gegenüber Temperatureinflüssen. Beton- und Stahlbetonbau 108 (1), pp.13-21.

[6] Flatt, R.J.; Houst, Y.F., 2001. A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. Cement and Concrete Research 31 (8), pp.1169-1176.

[7] Dukhin, A.S.; Goetz, Ph.J., 2002. Ultrasound for characterizing colloids : Particle sizing, zeta potential, rheology. Amsterdam : Elsevier (Studies in interface science 15).

Authors:

M.Eng. Dipl.-Ing. (FH) Jens Herrmann jens.herrmann@vdz-online.de
Dr.-Ing. Jörg Rickert

VDZ gGmbH
Tannenstrasse 2
D-40476 Duesseldorf

Partschefeld, St., Osburg, A.

Untersuchungen zum Einfluss von Stärke-basierten Fließmitteln auf die frühe Hydratation von Portlandzement

1. Einleitung

Die Konsistenz bzw. die rheologischen Eigenschaften von Zementleimen sind entscheidende Faktoren im Betonbau, da der Beton oftmals über weite Strecken verpumpt wird. Dies ist nur durch den Einsatz von Dispergiermitteln möglich, die bei gleichbleibendem Wasser / Zement-Verhältnis die Fließeigenschaften des zementären Baustoffes verbessern. Demzufolge kann auch umgekehrt bei konstanten Fließeigenschaften durch Zugabe eines Dispergiermittels der w/z-wert verringert werden, wodurch sich ein dichteres Bindemittelgefüge ausbildet und eine höhere Druckfestigkeit sowie eine verbesserte Dauerhaftigkeit entstehen [1]. Die Fließmittel sind mit einem Anteil von 85 % die am meisten genutzte Zusatzmittelart. Speziell die erdölbasierten Polycarboxylatether (PCE) werden als hochwirksame Dispergiermittel am häufigsten verwendet. Eine alternative Fließmittelart kann durch chemische Modifizierung von nativer Stärke erzeugt werden [2]. Diese neuartigen Fließmittel zeichnen sich durch eine hohe Dispergierleistung auch bei niedrigen w/z-Werten aus. Neben den rheologischen Eigenschaften wird die frühe Hydratation durch Interaktion der Fließmittelmoleküle mit den Bestandteilen des Portlandzementes beeinflusst [3]. Das Ziel dieser Studie war es, den Einfluss von synthetisierten Stärke-Fließmitteln auf die frühe Hydratation von Portlandzement zu ermitteln. Hierfür wurden kalorimetrische Untersuchungen an Zementleimen (CEM I 52,5N w/z = 0,35) unter Zugabe von Stärke-Fließmitteln durchgeführt. Darüber hinaus wurde der Einfluss der erzeugten Stärke-Fließmittel auf die Konduktivität von Zement-, C_3A- und C_3S-Suspension (l/s=20, 0,02M $Ca(OH)_2$) ermittelt. Durch Adsorptionsexperimente, die mittels Phenol-Schwefelsäure-Methode durchgeführt wurden, sollte erfasst werden, an welchen Zementbestandteilen die Stärke-Fließmittel bevorzugt adsorbieren.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsmaterial und Untersuchungsmethoden

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurde ein Portlandzement CEM I 52,5N milke classic® der Fa. HeidelbergCement verwendet. Die Tabellen 1 und 2 beinhalten die mineralogische und chemische Zusammensetzung des

Zementes, die mittels Röntgenbeugung und Rietveldanalyse sowie nasschemischer Analyse ermittelt wurden. Des Weiteren wurden reine Klinkerphasen (C_3A und C_3S) mineralogisch charakterisiert und die Mahlfeinheit nach BET bestimmt.

Tab.1: Chemische Zusammensetzung des CEM I 52,5N

CaO [%]	**SiO_2 [%]**	**Al_2O_3 [%]**	**Fe_2O_3 [%]**	**MgO [%]**	**Na_2O [%]**	**K_2O [%]**	**SO_3 [%]**	**fr. CaO [%]**	**GV 950°C [%]**
64	23,4	4,3	1,3	0,8	0,23	0,75	2,6	0,1	2,1

Tab.2: Mineralogische Zusammensetzung des verwendeten Portlandzementes

CEM I 52,5N Milke-Classic	**Phasenanteile [%]**	**BET [m²/g]**
C_3A (kubisch)	6,7	
C_3A (orthorombisch)	0,08	
C_3S (monoklin)	53,97	
α-C_2S	17,71	
B-C_2S	8,71	1,12
$C_4(A,F)$	1,43	
Anhydrit	2,05	
Halbhydrat	3,41	
MgO (Periklas)	0,31	

Tab.3: Mineralogische Zusammensetzung und Mahlfeinheit der Klinkerphasen

Bezeichnung	**C_3A kubisch**	**fr. CaO**	**BET**
Tricalciumaluminat	98 %	0,2 %	0,82 m²/g
Bezeichnung	**C_3S triklin**	**C_3S monoklin**	
Tricalciumsilikat	88 %	12 %	0,86 m²/g

Als Basismaterial für die Synthese zweier Fließmittel wurde eine im Molekulargewicht degradierte Maisstärke der Fa. Ingredion verwendet. Diese Basisstärke wurde gemäß Abbildung 1 derart chemisch modifiziert, dass anionische Ladungen in die Molekülstruktur eingeführt wurden. Die chemische

Modifizierung erfolgte in Suspension durch das Versetzen mit Natronlauge und Natriumvinylsulfonat bei 80°C. Den molekularen Aufbau der Stärkefließmittel gibt die Abbildung 2 wieder. Die molekularen Parameter, Ladungsmenge und Molekulargewicht wurden mittels Größenausschlusschromatographie sowie Ladungstitration ermittelt und sind in Tabelle 3 dargestellt.

depolymerisierte Stärke

Suspendieren in H_2O: $12h, T_1 = 30\ °C$

$\frac{m_{H_2O}}{m_{Stärke}} = 16{,}67\ \%$

Stärke – „Slurry“

Alkalisierung $mit\ NaOH: 30min, T_2 = 60 - 80°C$

$Molverhältnis\ AGU:NaOH = 1:1$

gelöste/ basische Stärke

Sulfoethylierung $mit\ Natriumvinylsulfonat$

$Reaktion: 8\ h - 24h\ bei\ T_2$

$Molverhältnis\ AGU:NaVs = 1:1$

gelöstes Stärkefließmittel

$Aufkonzentrieren\ der\ Stärkefließmittel$

$durch\ Trocknung\ bei\ T_2$

konzentriertes Stärkefließmittel

Abb. 1: Synthese von anionischen Fließmitteln aus Stärke

n<1000

Abb. 2: Molekularer Aufbau der Stärkefließmittel

Durch Variation der Reaktionsdauer (8 h – 24 h) wurden zwei Stärkefließmittel generiert, die sich in ihrer Ladungsmenge um den Faktor 10 unterscheiden.

Tab.3: Molekulare Parameter der erzeugten Stärkefließmittel

Probe	Stärkeart	M_n/M_g [g/mol]	Ladung [C/g] in H_2O	Ladung [C/g] in 0,02M $Ca(OH)_2$
Stärke-FM_1	Maisstärke	10.257 / 53.313	11,2	10,4
Stärke-FM_2	Maisstärke	10.257 / 53.313	1,2	0,9

Durch rheologische Experimente mit einem Brookefield Rotationsviskosimeter DV-III Ultra in Kombination mit einer SC4-29 Spindel der Fa. Rheotec wurde die Dispergierperformance im Vergleich zu marktüblichen Fließmitteln (PCE, Polykondensat PC) erfasst. Der Einfluss der erzeugten Stärke-Fließmittel auf die Hydratation des Portlandzementes wurde mit einem isotherm arbeitenden Kalorimeter der Fa. C3-Prozesstechnik bei 20°C bestimmt. Darüber hinaus wurde die Änderung der Konduktivität von Suspensionen, bestehend aus einer 0,02 M $Ca(OH)_2$-Lösung, Stärke-Fließmittel und einer Mineralphase (CEM I 52,5N; C_3A; C_3S), infolge Hydratation bestimmt. Durch Vergleich der Suspensionen mit und ohne Stärke-Fließmittel wurden Rückschlüsse auf die Hydratationsbeeinflussung gezogen. Das Wechselwirkungsprinzip wurde durch Adsorptionsexperimente mit der Phenol-Schwefelsäure-Methode erfasst [1]. Suspensionen, bestehend aus Stärkefließmittel und 0,02M $Ca(OH)_2$-Lösung, wurden mit Portlandzement (l/s = 20) für 2 h gerührt und im Anschluss bei 6000 U/min zentrifugiert. Die Konzentration des Stärkefließmittels im Überstand wurde anhand der entstehenden Färbung, infolge der Reaktion mit 5%-iger Phenollösung und 96%-iger Schwefelsäure bei einer Wellenlänge von 490 nm mit einem Spektralphotometer UV-Line der Fa. Zeiss, bestimmt. Durch Vergleich mit der Anfangskonzentration des Stärkefließmittels wurde die Adsorptionsmenge ermittelt.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Abbildung 3 verdeutlicht, dass die Fließeigenschaften des verwendeten Portlandzements durch die Zugabe der Fließmittel maßgeblich verändert werden.

Abb. 3 (Diagramm): Scherspannung [N/m²] (0–360) über Drehzahl [U/min] (0–120)

Legende:
- CEM I 52,5N
- CEM I 52,5N + 0,5 % Stärke-FM_1
- CEM I 52,5N + 0,5 % Stärke-FM_2
- CEM I 52,5N + 0,5 % PC

Abb. 3: Einfluss der Stärkefließmittel auf die Fließkurven des Portlandzementes CEM I 52,5N im Vergleich zu Polykondensat und PCE-Fließmittel bei einem w/z-Wert von 0,35

Während das Naphthalin-Sulfonsäure-Polykondensat-Fließmittel die Scherspannung und Fließgrenze in geringstem Maße verringert, zeigen die beiden erzeugten Stärke-Fließmittel eine vergleichbare Dispergierperformance wie das PCE-Fließmittel. Das Stärke-Fließmittel 1 mit einem um den Faktor 10 höheren anionischen Ladungsmenge, weist speziell bei hohen Scherbeanspruchungen geringe Scherspannungen wie das PCE-Fließmittel auf.

Abb. 4 (Diagramm): dQ(t)/dt [J/g·h] (0–40, linke Achse) und Q(t) [J/g] (0–280, rechte Achse) über Zeit [h] (0–72)

Legende:
- dQ(t) CEM I
- dQ(t) CEM I + 0,5 % Stärke-FM_1
- dQ(t) CEM I + 0,5 % Stärke-FM_2
- Q(t) CEM I
- Q(t) CEM I + 0,5 % Stärke-FM_1
- Q(t) CEM I + 0,5 % Stärke-FM_2

Abb. 4: Einfluss der Stärkefließmittel auf die Hydratation des Portlandzementes CEM I 52,5N mit einem w/z-Wert von 0,35, ermittelt bei 20°C

Neben den rheologischen Eigenschaften wird die Hydratation des verwendeten Portlandzementes beeinflusst. Die Abbildung 5 zeigt kalorimetrische Untersuchungen der Zementleime mit den Stärke-Fließmitteln im Vergleich zum Referenzzementleim ohne Zusatzmittel. Während das Haupthydratations-maximum des Portlandzementes ohne Zugabe von Fließmittel nach ca. 10 h erreicht ist, verzögern die synthetisierten Stärke-Fließmittel in Abhängigkeit von deren Ladungsmenge, die Haupthydratation hin zu 26 h. Dabei wird deutlich, dass speziell die dormanten Periode verlängert wird. Das Stärke-Fließmittel 1 mit der höheren anionischen Ladungsmenge verlängert die Ruheperiode des Zementes auf 15 h.

Abb. 5: Einfluss der Stärke-Fließmittel auf die Konduktivität von Zementsuspensionen (0,02M Ca(OH)2, l/s=20)

Die Konduktivitätsmessungen an Zementsuspensionen validieren die Kalorimetriedaten. Die Konduktivitätskurven der Zementleime mit zugesetzten Stärke-Fließmitteln weisen einen deutlich geringeren Anstieg auf, was auf ein verzögertes Hydratphasenwachstum hindeutet. Zudem erfolgt die Ausfällung von Portlandit, welche mit dem Abfall der Konduktivität korreliert, zu deutlich späteren Zeiten. Die Konduktivitätskurven für das C_3S weisen den gleichen Verlauf auf wie die Zementsuspensionen. Dabei zeigte das Stärkefließmittel 1 mit der höheren anionischen Ladungsmenge die ausgeprägteste Verzögerungswirkung. Des Weiteren wurden Konduktivitätsuntersuchungen an C_3A-Suspensionen durchgeführt, die in Abbildung 6 dargestellt sind.

Abb. 6: Einfluss der Stärke-Fließmittel auf die Konduktivität von Calciumaluminatsuspensionen (0,02 M $Ca(OH)_2$, l/s = 20, p/z = 0,005)

Dabei wird deutlich, dass die Auflösungsgeschwindigkeit des C_3A durch die Stärke-Fließmittel nahezu unverändert bleibt. Dagegen wird die Ausfällung von Calciumhydroaluminaten stark verlangsamt. Ursächlich ist die Adsorption der Stärke-Fließmittel auf den ersten Hydratationsprodukten, wodurch die weitere Hydratation gestört wird.

Abb. 8 – 9: Adsorptionsmengen der Stärkefließmittel auf den reinen Klinkerphasen C_3S nach 2 h (links) und C_3A nach 1 h (rechts) ermittelt mit der Phenol-Schwefelsäure-Methode

Die Abbildungen 8 und 9 zeigen die Adsorptionsmengen der Stärkefließmittel auf den Klinkerphasen C_3A und C_3S in Abhängigkeit von ihrer Konzentration. Mit steigender Zugabemenge der Stärke-Fließmittel erhöht sich die Adsorptionsmenge auf der Oberfläche der hydratisierenden Klinkerphasen.

4. Zusammenfassung

Aufgrund der stetig wachsenden Produktion von Zement, steigt auch die Nachfrage nach hochwirksamen Fließmitteln für Beton kontinuierlich an. Um dieser Nachfrage gerecht zu werden, sind alternative hochwirksame Fließmittel aus nachwachsenden Rohstoffen in Zukunft unerlässlich. Ein solches Fließmittel stellen depolymerisierte anionische Stärkederivate dar, die in ihrer Dispergierleistung vergleichbar mit den heutigen PCE-Fließmitteln sind. Neben den rheologischen Eigenschaften nehmen diese Art von Fließmitteln auch Einfluss auf die Hydratation von Portlandzement. Kalorimetrische Untersuchungen an Zementleimen, die mit Stärke-Fließmitteln versetzt wurden, beweisen eine ausgeprägte Verlängerung der dormanten Phase während der Hydratation von Portlandzement. Dabei zeigte sich, dass je höher die anionische Ladungsmenge im Molekülgerüst der Stärke-Fließmittel ist, desto stärker wird die Zementhydratation verzögert und die dormante Periode verlängert. Des Weiteren lieferten Konduktivitätsuntersuchungen an Zementsuspensionen Erkenntnisse zur Hydratationsbeeinflussung. Während die Auflösungskinetik der Mineralphasen des Zementes nur unwesentlich verzögert wird, beeinflussen die Stärke-Fließmittel speziell die Ausfällung von Portlandit. Sowohl die Hydratphasenbildung des C_3A als auch des C_3S wird deutlich verzögert. Die Ursache der Hydratationsverzögerung ist die Adsorption der Stärke-Fließmittel auf den ersten Hydratationsprodukten, wodurch das Hydratphasenwachstum behindert wird. Adsorptionsexperimente mit Portlandzement sowie den Einzelklinkerphasen C_3A und C_3S zeigten steigende Adsorptionsmengen mit steigender Konzentration der Stärke-Fließmittel.

5. Literatur

[1] Pourchez, J.; Peschard, A.; Grosseau, P.; Guilhot, B.; Guyonnet, R.; Vallee, F.: HPMC and HEMC influence on cement hydration, Cement and Concrete Research, Vol. 36, p. 288 – 294, 2006

[2] L. Crépy, J.-Y. Petit, E. Wirquin, P. Martin, N. Joly: “Synthesis and evaluation of starch-based polymers as potential dispersants in cement pastes and self leveling compounds” Cement and Concrete Composites (2014) 45, 29 – 38

[3] Partschefeld, St.; Osburg, A.: Bio-Based Superplasticizers for Cement-Based Materials; Springer International Publishing AG 2018, International Conference of Polymers in Concrete, 2018, Washington D.C., DOI 10.1007/978-3-319-78175-4_7

Influence of polycarboxylate ether on the rheological behavior of alkali activated slag paste

Conte, T; Plank, J

Technische Universität München, Chair for Construction Chemistry, 85747 Garching, Lichtenbergstraße 4, Germany

Abstract:

Alkali-activated slags (AAS) are one of the promising alternatives to produce construction materials with a lower greenhouse gas contribution compared to cement based materials (CBM). Those binders allow to manufacture concretes with high corrosion resistance and good durability. However, for the same amount of water, they exhibit a lower workability than CBM. This drawback needs to be overcome in order to develop large scale use of AAS.

Polycarboxylate ether (PCE) polymers are widely used with CBM and seem to be a promising solution to deal with this issue. Nevertheless, contradictory results have been reported in the literature on their effectiveness on AAS.

This study is giving new insight on this issue. It is focusing on the behavior of PCEs in the case of sodium hydroxide (NaOH). PCEs with different molecular architecture have been tested to improve the understandings of their behavior into these very alkaline environments. First, their impact on the rheological behavior was probed via mini-slump test experiments. It appears that only maleic anhydride based PCE improve the flow. Then, the parameters of PCE (molecular weight, side chains length, anionic or cationic charge) that influence the rheology of AAS paste is discussed.

I. Introduction

Production of Portland cement accounts for around 7% of the total man-made emissions of C02. Therefore, many researchers are working on alternative binders without any cement. Among them, alkali-activated slag (AAS) is one of the most promising. The hydraulic properties of slag are latent; it needs a chemical activation in order to increase the rate of hydration. The alkaline activators which can be use are sodium hydroxide, silicate, carbonate, sulfate [1,2]. Concretes made from those binders display a good durability [3], a good resistance to acid attack [4], and a high corrosion resistance [5]. Nevertheless, some of these binders may exhibit lower workability than cement based materials (CBM) which limit their development at the industrial scale. Besides, the rheological behavior of AAS systems are highly dependent on the type of alkaline activator [6]. Therefore, the development of polymer admixtures to improve flowing properties of ASS is necessary.

Bakharev et al [7] showed that lignosulfonate based superplasticizer improves the workability of slag activated with NaOH, Na_2CO_3 or waterglass (aqueous solution of Na_2SiO_3). Nevertheless, these polymers tend to decrease the mechanical strength at all the stages of hydration which is detrimental. In the case of cement based materials,

polycarboxylate ether (PCE) copolymers are the most efficient water reducing agents [8]. A low dosage of these polymer can improve the flow of CBMs. Therefore, they should be the most suitable solution to improve the rheological properties of AAS.

However, contradictory results were published in the literature on the influence of PCEs on AAS depending on the type of alkaline activation. Palacios et al [9,10] studied the influence of two types of PCEs polymers on the workability of slag pastes activated with NaOH or waterglass. For both chemical activations the PCEs did not improve the flow properties. On the contrary, Kashani et al [11] showed that PCEs with long side chains are efficient in the case of metasilicate activation. In the literature, two propositions have been made in order to explain the generally poor efficiency of PCE polymers: (i) the hydrolysis of polymers in such alkaline environment [12]; (ii) the adsorption process on the slag particles [13]. The latter is highly depending on the type of alkaline activation.

This study focuses on GGBFS chemically activated with NaOH. It is giving new insight on what mechanisms are predominant to ensure a good performance of polymer addition. First, mini-slump flow of PCE with different molecular structure is measured. Then, the solubility and anionic charge is determined in order to understand what are the mechanisms underlying the efficiency of the polymers.

II. Materials and methods

The granulated ground furnace slag sample was provided by the company Ecocem (France), the oxide composition is displayed in the **table 1** below.

Table 1: oxide composition (in %) of granulated blast furnace slag used in the study

CaO	SiO	Al2O3	MgO	FeO	TiO2	MnO	Na2O	SO3
43.4	37.1	10.8	6.7	0.6	0.5	0.3	0.5	0.1

The pastes were prepared as follow. First, alkaline solutions are made by mixing 4 % of NaOH (compared to the weight of slag) into the right amount of deionized (DI) water. Then the slag is poured into the solution and hand-mixed for 4 minutes. The water to binder ratio is 0.5. The PCE dosage is 0.05 % compared to the weight of slag and is added after 90 seconds of mixing. Right after the preparation, the paste is placed into the mini-cone and the spread flow measured.

The methacrylate ester (MPEG) based polymer is obtained by aqueous free radical polymerization of methoxy poly(ethylene glycol) methacrylate ester macro monomer and methacrylic acid. The APEG PCE polymers are also synthesized using free radical polymerization technique from hydoxy poly(ethylene glycol) and maleic anhydride. The IPEG PCEs have been synthesize by copolymerization of isoprenyl oxi poly(ethylene glycol) macro monomer and methacrylic acid. The phosphonated PCP polymer was obtained with copolymerization of 2-(methacryloyloxy) ethylphosphate and methacrylate ester macro monomer. Their molecular structures are displayed on the **Figure 1**. The molecular properties and composition of the PCEs tested are presented in **Table 3.**

Table 2: list of polymer used and their molecular parameter

Polymer	Mw (Da)	Mn (Da)	Macro-monomer conversion	PDI (Mw/Mn)	Side chain length (nEO)	Side chain : acid ratio
7APEG-3	32500	14100	90.6	2.3	7	1:1
10APEG	32600	14200	86.0	2.3	10	1:1
25APEG	32000	20000	52.5	1.6	23	1:1
34APEG	57130	22800	73.5	2.5	34	1:1
7PC2	24100	11200	85.5	2.2	7	1:2
7IPEG2	25400	10400	96.03	2.5	7	1:2
7PCP3	26200	12500	-	2.1	7	1:3

To measure the solubility of PCEs the the alkaline fluid, a solution of 0.1 % of PCE (in mass) in DI water is prepared. Then, sodium hydroxide is added by step of 0.5 gram until the solution becomes turbid (ie the “cloud point” is reached). For each step, the solution is mixed using a magnetic stirrer for 3 minutes.

In order to determine the ionic charge amount of a PCE, a polyelectrolyte titration method is performed [14]. The latter is based on the measurement of the stream current of a charged polymer adsorbed on a surface. The neutralization of its charge is achieved by forming a polyelectrolyte complex with the cationic polymer. When the current reaches zero, all the charges of the polymer in solution are neutralized. Here the polyelectrolyte with an opposite charge is poly diallyl dimethylammonnium chloride (polydadmac). The charge titration is performed using a Mütek PCD03 pH titrator. It was measured into DI water, in 0.1 m of NaOH (pH=13) and in a solution of 0.1 m of NaOH and 0.025 m of $CaCl_2.2(H_2O)$ (in order to have 1 g/L of Ca^{2+}).

At high pH (above 10), the carboxylate groups are fully deprotonated. It is possible to calculate the theoretical anionic charge of PCE assuming that only COO^- groups are present. Then the theoretical value of the ionic charge can be calculated according to the **Equation 1**.

$$anionic\ charge\ of\ polymer\ (eq/g) = \frac{n_{coo-}}{M_u} \quad \textbf{Eq. 1}$$

Where M_u is the molar mass of the repeating unit and n_{coo-} the number of charge per repeating unit.

Figure 1 : molecular structure of the four differents PCE used int the study.

III. Results and discussion

3.1 Effectiveness of PCE in NaOH system

The mini-slump test results for activated slag paste containing 0.05 % of PCEs with different chemical composition are displayed on **Figure 2**. For this low dosage, the IPEG, MPEG ester and phosphate based PCEs do not really improve the flow of the paste. On the contrary, addition of the APEG PCE increases to a large extent the flow from 15.5 cm to 33.7 cm. Such a difference of efficiency between PCEs was not expected.

Figure 2: mini-slump flow of slag paste containing 0.05% of PCE with short sidechains

The solubility of PCEs may decrease with the pH and ionic force of the solution [15]. When the solubility of PCEs is low, their efficiency may be altered. Therefore, the limits of solubility of these polymers were measured. The NaOH concentration in the pore solution of slag is 2 mol/L. As it is shown on the **Figure 3**, the concentration of NaOH necessary to reach the limit of solubility for the four polymers is above the one in slag. Nonetheless, the 7APEG PCE displays a lower solubility limit compared to the other one. This might be due to its higher molecular weight compare to that of the other polymers. Thus, solubility of PCE is not the only reason responsible for the gap in performance of the polymers with short side chains.

Figure 3: NaOH concentration necessary to reach the "cloud point" of the different PCEs. The black line represents the concentration into slag

Therefore, the difference in performance may come from the adsorption mechanism of the PCE products on the surface of slag. One of the key parameter for this process is the chelating property of PCE with calcium ions. In order to compare the affinity of the polymer to calcium, the anionic charge was measured in different solvents (see **Figure 4**). It appears that the theoretical value of the anionic charge is higher for

the phosphonate PCE 7PCP3, because there is one more charge on the repeating unit and the phosphate group is divalent. In DI water, the acid group of the PCEs are not fully deprotonated due to the neutral pH. In the solvent containing 0.1 m NaOH, the PCEs are fully deprotonated and the measured value should be close to the theoretical one. It is the case for all PCEs except the phosphate based 7PCP3. Finally, when calcium is added to the solution, the anionic charge of all PCEs polymers drops. Moreover, the anionic charge of the 7APEG sharply decreases from 3800 µeq/g to 300 µeq/g whereas it is between 1600 and 2600 µeq/g for the other PCE. This indicates that APEG has a stronger interaction with calcium and most of its COO^- groups are chelated by calcium cations. This is the consequence of the presence of maleic anhydride in the copolymer.

Figure 4: calculated anionic charges of PCEs and their experimental values into DI water, 0.1 m NaOH, 0.1 m NaOH and 1 g/L calcium cations.

3.2 Impact of APEG molecular structure on their performance

Since the APEG PCE with short side chain could improve the workability of the AAS paste. Significantly, the influence of side chain length was studied next. **Figure 5** displays the mini-slump results of APEG PCEs having different side chain lengths. It appears that the longer the side chain, the lower is the spread flow. With a side chain containing 34 EO units, the flow is not improved by the polymer.

Figure 5: spread flow of slag pastes containing 0.05 % of APEG PCEs possessing different side chain length.

As shown on the **Figure 6**, the anionic charge is decreasing with the increase in side chain length. The drop of the anionic charge between the solvent with 0.1 m of NaOH and the one containing calcium ions goes from 3000 µeq/g for the 7APEG to 300µeq/g for 34APEG. Thus, the latter has less the ability to adsorb on the grains of slag.

Figure 6: calculated anionic charges of APEG PCEs with varying side chain length and their experimental values into DI water, 0.1 m NaOH, 0.1 m NaOH and 1 g/L calcium cations.

IV. Conclusion

The study is giving a new insight on the behavior of PCE in the case of NaOH activated slag. It appears that the APEG PCE polymer have the best dispersing effect. The solubility of PCEs polymer is not a limiting parameters. Therefore, the difference of behavior between polymers is the consequence of their interaction with calcium ions in

solution. Anionic charge measurements show that APEG PCEs have a stronger interaction with the latter. Indeed, maleic anhydride induces a higher chelating power with calcium ions. Then, they can strongly adsorb on the surface of slag.

Bibliography:

[1] C. Shi, R. Day, a calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements, Cement and Concrete Research (1995) 1–14.

[2] A. Gruskovnjak, B. Lothenbach, L. Holzer, R. Figi, F. Winnefeld, Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement, Advances in Cement Research. (2006) 1–10.

[3] S.A. Bernal, J.L. Provis, Durability of Alkali-Activated Materials: Progress and Perspectives, J. Am. Ceram. Soc. 97 (2014) 997–1008. doi:10.1111/jace.12831.

[4] T. Bakharev, J.G. Sanjayan, Y.B. Cheng, Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack, Cement and Concrete Research. 33 (2003) 1607–1611.

[5] W. Shao-dong, K.L. Scrivener, hydration products of alkali activated slag cement, (1995) 1–11.

[6] F. Puertas, C. Varga, M.M. Alonso, Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution, Cement and Concrete Composites. 53 (2014) 279–288. doi:10.1016/j.cemconcomp.2014.07.012.

[7] T. Bakharev, J.G. Sanjayan, Y.B. Cheng, Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete, Cement and Concrete Research. (2000) 1–8.

[8] J. Plank, E. Sakai, C.W. Miao, C. Yu, J.X. Hong, Chemical admixtures — Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability, Cement and Concrete Research. (2015) 1–19 doi: 10.1016/j.cemconres.2015.05.016.

[9] M. Palacios, F. Puertas, Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars, Cement and Contre Research 35 (2005) 1358–1367. doi:10.1016/j.cemconres.2004.10.014.

[10] M. Palacios, Y.F. Houst, P. Bowen, F. Puertas, Adsorption of superplasticizer admixtures on alkali-activated slag pastes, Cement and Concrete Research 39 (2009) 670–677. doi:10.1016/j.cemconres.2009.05.005.

[11] A. Kashani, J.L. Provis, J. Xu, A.R. Kilcullen, G.G. Qiao, J.S.J. Van Deventer, Effect of molecular architecture of polycarboxylate ethers on plasticizing performance in alkali-activated slag paste, J Mater Sci. 49 (2014) 2761–2772. doi:10.1007/s10853-013-7979-0.

[12] M. Palacios, F. Puertas, P. Bowen, Y.F. Houst, Effect of PCs superplasticizers on the rheological properties and hydration process of slag-blended cement pastes, J Mater Sci. 44 (2009) 2714–2723. doi:10.1007/s10853-009-3356-4.

[13] A. Habbaba, J. Plank, Surface Chemistry of Ground Granulated Blast Furnace Slag in Cement Pore Solution and Its Impact on the Effectiveness of Polycarboxylate Superplasticizers, J. Am. Ceram. Soc. 95 (2011) 768–775. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04968.x.

[14] J. Plank, B. Sachsenhauser, Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution, Cement and Concrete Research. 39 (2009) 1–5. doi:10.1016/j.cemconres.2008.09.001.

[15] P. Borget, L. Galmiche, J.-F. Le Meins, F. Lafuma, Microstructural characterisation and behaviour in different salt solutions of sodium polymethacrylate-g-PEO comb copolymers, Colloids and Surfaces a: Physicochemical and Engineering Aspects. 260 (2005) 173–182. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.03.008.

Schmid, M., Sposito, R., Thienel, K.-Ch., Plank, J.

Novel Zwitterionic Superplasticizers for Cements Blended with Calcined Clays

1. Introduction

Calcined (thermally activated) clays represent a promising alternative as supplementary cementitious materials (SCMs) with respect to a significant reduction of the clinker factor in ordinary Portland cement (OPC) [1]. Due to their widespread occurrence as well as their low carbon dioxide emission during the calcination process which is performed to obtain pozzolanic reactivity, naturally occurring clays are suggested to partially substitute OPC clinker and replace currently common SCMs obtained from industrial by-products (e. g. fly ash, ground granulated blast furnace slag, silica fume, etc.) [2-4].

However, SCMs based on thermally activated clays can significantly impact the workability of cementitious mixtures and necessitate the use of superplasticizers to avoid an increase in water-to-binder (w/b) ratio. In this respect, the negative effect of calcined kaoline (meta-kaoline) is particularly well-established [5].

Future application of calcined clays is therefore highly dependent on a more detailed understanding of the compatibility between calcined clays and superplasticizers and a targeted design and development of new structures for superplasticizers [6].

For this purpose, novel zwitterionic (amphoteric) polycarboxylate ether (PCE) superplasticizers based on three different cationic monomers and exhibiting different side chain lengths and molar ratios of MAA/cationic monomer and macromonomers were synthesized and characterized *via* gel permeation chromatography (GPC). Their dispersing ability in cement blended with a naturally occurring calcined mixed layer clay was investigated by mini slump tests and their impact on cement hydration was tracked *via* heat flow calorimetry.

2. Experimental program

2.1 Raw Materials

As clay sample a naturally occurring Amaltheen mixed layer clay from the black jura in Bavaria (Germany) was used. This clay contains approximately 25 wt. % kaolinite, 45 wt. % of 2:1 clay minerals (mica, illite and chlorite) and 30 wt. % of inert components such as quartz and feldspar. Its mineralogical composition is shown in **Table 1**. After thermal activation (calcination) at 750 °C in a rotary kiln (~ 30 min) the sample exhibits about 61 wt. % amorphous content.

Tab. 1: Mineralogical composition of the calcined clay sample, as determined *via* Q-XRD using *Rietveld* refinement.

Mineral phase	**wt. %**
Mica (muscovite)	2.20
Illite	4.60
Chlorite	0.40
Quartz	16.20
Feldspars (albite, anorthite, microcline, orthoclase)	6.00
Carbonate (calcite)	0.60
Sulfates	1.60
Secondary silicates (mullite, hercynite, gehlenite, ringwoodite, diopsite, epidote)	6.30
Hematite	0.60
Ore (maghemite, pyrite, magnetite)	1.10
X-ray amorphous content	60.80
Total	100.40

Furthermore, an OPC type CEM I 42.5 R obtained from Schwenk Zement KG (Allmendingen, Germany) was used for the blends with calcined clay. Its phase composition is shown in **Table 2**.

Tab. 2: Phase composition of the CEM I 42.5 R sample as determined by Q-XRD using *Rietveld* refinement.

Phase	C_3S, m	C_2S, m	C_3A, c	C_3A, o	C_4AF	CaO	MgO
wt. %	52.44	19.93	3.31	3.17	11.78	0.65	0.65

Anhydrite	Hemihydrate*	Dihydrate*	Calcite	Quartz	Dolomite
1.42	1.91	1.31	1.60	0.45	1.38

* determined by thermogravimetry

2.2 Experimental procedures

Synthesis of zwitterionic superplasticizers

The zwitterionic superplasticizers were prepared *via* aqueous free radical copolymerization of the monomers methacrylic acid (MAA), MPEG-methacrylate macromonomer (ω-methoxy polyethylene glycol methacrylate esters with chain lengths (n_{EO}) of 23, 45 or 113) and 3-trimethylammonium propyl methacrylamide chloride (MAPTAC), 2-trimethylammonium ethyl methacrylate chloride (TMAEMC) or diallyl dimethylammonium chloride (DADMAC). Ammonium peroxodisulfate was used as radical initiator and 3-mercaptopropionic acid served as chain transfer agent. Neutralization with sodium hydroxide solution yielded yellowish and slightly viscous polymer solutions. The chemical structures of the terpolymers are shown in **Figure 1**.

MAA-23MPEG-MAPTAC: n = 23; x = 6
MAA-45MPEG-MAPTAC: n = 45; x = 0.5, 1, 3, 6
MAA-113MPEG-MAPTAC: n = 113; x = 6

MAA-45MPEG-TMAEMC: n = 45

MAA-45MPEG-DADMAC: n = 45

Fig. 1: Chemical structures of the synthesized amphoteric PCE samples.

Characterization of the synthesized superplasticizers

All terpolymers were characterized by gel permeation chromatography using a Waters 2695 separation module equipped with a differential refractive index detector and a three angle static scattering detector. The molecular weights (M_w and M_n) and polydispersity indexes (PDI) of the polymers obtained from these measurements are summarized in **Table 3**.

Tab. 3: Molecular properties and macromonomer conversion of the synthesized polymers.

Polymer sample	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	PDI	Conversion [%]
MAA-23MPEG-MAPTAC (6:1:6)	13,000	8,900	1.5	72.4
MAA-45MPEG-MAPTAC (6:1:0.5)	21,000	9,400	2.2	86.0
MAA-45MPEG-MAPTAC (6:1:1)	22,000	11,000	2.0	89.1
MAA-45MPEG-MAPTAC (6:1:3)	18,000	9,600	1.9	84.7
MAA-45MPEG-MAPTAC (6:1:6)	15,000	9,700	1.5	76.9
MAA-113MPEG-MAPTAC (6:1:6)	50,000	22,000	2.3	87.3
MAA-45MPEG-TMAEMC (6:1:6)	37,000	18,000	2.1	83.7
MAA-45MPEG-DADMAC (6:1:6)	18,000	8,500	2.1	78.5

Dispersing performance of synthesized polymers in blended cement

In order to determine the fluidity of cement pastes treated with the polymers, mini slump tests adapted from and modified after DIN EN 1015-3 [7] were carried out. The substitution rate for the clinker was set at 20 wt. %. In this test, a *Vicat* cone with bottom diameter, top diameter and height of 8.0 cm, 7.0 cm, and 4.0 cm, respectively, was filled with the paste and the spread diameter was recorded after removing the cone. The average value of two spread diameters in a 90° angle was reported as the test result. The w/b ratio of the pastes without polymer was set to give a spread flow of 18 ± 0.5 cm. At those w/b ratios, the dosages of the superplasticizers required to reach a spread flow of 26 ± 0.5 cm as well as the dosage dependent spread flows were determined.
Time dependent mini slump tests were performed at intervals of around 30 minutes up to four hours after the first measurement to capture the slump retention achieved by the polymers.

Isothermal calorimetry

Hydration kinetics were monitored by isothermal heat flow calorimetry (TAM AIR, Thermometric, Järfälla, Sweden) at 20 °C. All pastes of the blended cement (OPC:calcined clay 80:20) were prepared from 4.0 g of binder and 2.2 g of DI water (w/b = 0.55). The dosages of the superplasticizers were those which were required to achieve a spread flow of 26 ± 0.5 cm in the mini slump tests in order to ensure comparable rheological properties and avoid segregation during the hydration process.

3. Results and discussion

3.1 Dispersing performance of amphoteric superplasticizers

Generally, the pure calcined clay was found to always require the highest superplasticizer dosages whereas the neat OPC required less polymer to achieve the same workability. In light of this it was quite surprising that in the blended cement, almost always lower dosages of the amphoteric superplasticizers were required to achieve the same spread flow as in the neat cement. Among the MAPTAC-modified samples with the same side chain length, polymer MAA-45MPEG-MAPTAC synthesized at molar ratios of 6:1:1 performs best, implying that an anionic to cationic charge ratio of 6:1 seems to be the most efficient composition for these systems.
As expected, the superplasticizer with the longest side chain (n_{EO} = 113) and therefore the highest steric repulsion effect required the lowest dosage.
Interestingly, the kind of cationic monomer has a strong impact on the performance of the zwitterionic superplasticizers. Here, DADMAC clearly outperforms MAPTAC and TMAEMC, respectively. Surprisingly, TMAEMC which differs from MAPTAC only in the ester linkage instead of the amide bond and one CH_2 group requires a more than five times higher dosage to achieve the same dispersing effect. Moreover, it cannot fluidize the pure calcined clay at a reasonable dosage (**Figure 2**).

Fig. 2: Dosages of synthesized superplasticizers required to obtain a target slump flow of 26 ± 0.5 cm in cement, calcined clay and an 80:20 blend of cement and calcined clay.

3.2 Slump retention in blended cement

The dispersing ability over time is reported in **Figure 3**. While polymers possessing short side chains are able to maintain fluidity over a longer period, as has been observed before for conventional PCEs [8], it was found here that a higher content of cationic parts in the superplasticizers also improves slump retention.

For example, incorporation of MAPTAC at a molar ratio of MAA to MAPTAC of 1:1 has approximately the same effect on the slump flow over time as doubling the side chain length. It is interesting to note that MAA-45MPEG-TMAEMC (6:1:6) which – on an equal dosage basis – is the least effective of all samples prepared (see **Figure 2**) clearly provides the longest slump retention over a time period of at least four hours.

Fig. 3: Time dependent development of the slump flow of CEM I 42.5 R blended with 20 wt. % of calcined clay (w/b = 0.55) and admixed with different zwitterionic superplasticizers.

3.3 Impact of dosage on dispersing effect

To assess the dispersing power of the amphoteric comb polymers in blended cement, mini slump tests were carried out as a function of dosage of the terpolymers (**Figure 4**). The polymers exhibiting a weak zwitterionic character resulting from a low content of the cationic monomer (e. g. molar ratio of 6:1:0.5-3) require particularly low dosages to achieve strong dispersion and even lead to segregation and bleeding of the binder paste. In contrast to this, the strongly zwitterionic superplasticizers prepared at molar ratios of anionic to cationic group of 6:6 require substantially higher dosages to achieve high fluidity of the paste. DADMAC proved to be the most effective of the cationic monomers, followed by MAPTAC while TMAEMC produces a polymer with particularly poor dispersing effectiveness.

Fig. 4: Dosage dependent development of the slump flow of CEM I 42.5 R blended with 20 wt. % of calcined clay (w/b = 0.55) admixed with zwitterionic polymers.

3.4 Effect of amphoteric superplasticizers on cement hydration

The effect of the synthesized amphoteric terpolymers on the hydration of the blended cement was studied *via* isothermal heat flow calorimetry (**Figure 5**).
Addition of the amphoteric comb polymers delays the induction period not at all (e. g. sample MAA-113MPEG-MAPTAC (6:1:6)) or slightly (~ 2.5 hours) only (e. g. sample MAA-23MPEG-MAPTAC (6:1:6)) indicating less retardation of silicate clinker hydration as compared to most conventional anionic PCE superplasticizers [9, 10]. Furthermore, for all zwitterionic polymers the deceleration period exhibits a much higher exothermic rate which leads to a shorter period of heat evolution, indicating a faster kinetics of the early hydration.

Fig. 5: Heat evolution during hydration of CEM I 42.5 R blended with 20 wt. % calcined clay (w/b = 0.55) admixed with zwitterionic superplasticizers (polymer dosage as shown in **Figure 2**).

4. Conclusions

In the present work, a series of amphoteric comb copolymers composed of methacrylic acid, MPEG macromonomer and MAPTAC, TMAEMC or DADMAC as cationic monomers was synthesized and their ability to disperse OPC blended with a naturally occurring Amaltheen mixed layer calcined clay was investigated. Based on the abovementioned results, it can be concluded that optimal dispersing effectiveness is achieved at a low content of cationic monomer, while a high content of cationic units leads to an improved slump retention.

The amphoteric polymers show no or only a minor retarding effect on early cement hydration as compared to conventional anionic polycarboxylates.

The study demonstrates that amphoteric superplasticizers hold substantial potential for dispersing cements blended with calcined clays.

This is an initial study only, and further work can be expected to produce zwitterionic polymers with even more improved performance in cements holding calcined clays. Furthermore the diversity of mineralogy of calcined clays will be considered for future investigations.

Acknowledgments

The authors wish to thank Clariant Produkte GmbH, Burgkirchen, Evonik Performance Materials GmbH, Darmstadt and SNF SAS, Andrézieux for generously providing the monomers for the superplasticizer syntheses. Moreover, the results presented in this article were obtained with financial support of Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Bonn, Germany under the grants PL 472/11-1 and TH 1383/3-1 entitled “Ecological and energetic optimization of concrete: Interaction of structurally divergent superplasticizers with calcined clays”.

References

[1] Sabir, B.B.; Wild, S.; Bai, J.: *Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review*, Cement and Concrete Composites, 23 (2001), pp. 441-454.

[2] Hollanders, S.; Adriaens, R.; Skibsted, J.; Cizer, Ö.; Elsen, J.: *Pozzolanic reactivity of pure calcined clays*, Applied Clay Science, 132-133 (2016), pp. 552-560.

[3] Fernandez, R.; Martirena, F.; Scrivener, K.L.: *The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite*, Cement and Concrete Research, 41 (2011), pp. 113-122.

[4] Tironi, A.; Trezza, M.A.; Scian, A.N.; Irassar, E.F.: *Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays*, Cement and Concrete Composites, 37 (2013), pp. 319-327.

[5] Zhang, L.; Lu, Q.; Xu, Z.; Liu, Q.; Zeng, H.: *Effect of polycarboxylate ether comb-type polymer on viscosity and interfacial properties of kaolinite clay suspensions*, Journal of Colloid and Interface Science, 378 (2012), pp. 222-231.

[6] Akhlaghi, O.; Aytas, T.; Tatli, B.; Sezer, D.; Hodaei, A.; Favier, A.; Scrivener, K.; Menceloglu, Y.Z.; Akbulut, O.: *Modified poly(carboxylate ether)-based superplasticizer for enhanced flowability of calcined clay-limestone-gypsum blended Portland cement*, Cement and Concrete Research, 101 (2017), pp. 114-122.

[7] European Norm DIN EN 1015-3: *Prüfverfahren für Mörtel für Mauerwerk – Teil 3: Bestimmung der Konsistenz von Frischmörtel (mit Ausbreittisch),* DIN Deutsches Institut für Normung e. V..

[8] Yamada, K.; Takahashi, T.; Hanehara, S.; Matsuhisa, M.: *Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer*, Cement and Concrete Research, 30 (2000), pp. 197-207.

[9] Jiang, L.; Kong, X.; Lu, Z.; Hou, S.: *Preparation of Amphoteric Polycarboxylate Superplasticizers and Their Performances in Cementitious System,* Journal of Applied Polymer Science, 132 (2015), pp. 41348-41355.

[10] Jansen, D.; Neubauer, J.; Goetz-Neunhoeffer, F.; Haerzschel, R.; Hergeth, W.-D.: *Change in reaction kinetics of a Portland cement caused by a superplasticizer - Calculation of heat flow curves from XRD data*, Cement and Concrete Research, 42 (2012), pp. 327-332.

Authors:

M.Sc. Marlene Schmid
Prof. Dr. Johann Plank

Technical University of Munich
Department of Chemistry
Chair of Construction Chemistry
Lichtenbergstr. 4
85748 Garching, Germany

M.Sc. Ricarda Sposito
Prof. Dr.-Ing. Karl-Christian Thienel

University of the Bundeswehr Munich
Institute for Construction Materials
Werner-Heisenberg-Weg 39
85579 Neubiberg, Germany

Corresponding author:
Prof. Dr. Johann Plank

sekretariat@bauchemie.ch.tum.de

Engbert, A., Dinkel, M., Plank, J.

Biopolymers As Novel Accelerators For Alumina Cement

1. Introduction

The most efficient way to accelerate the hydration of calcium alumina cements and ternary binder systems is the addition of a lithium salt. Most frequently used is Li_2CO_3 which is dosed between 0.005 and 0.1 wt.-%, depending on the specific application and the binder system. When lithium ions are present, the hydration of the aluminate phases is accelerated through six pathways. This leads to a potent effect in pure aluminate cement that is also strong in the presence of $C\overline{S}H$. Those six pathways are: (1) improved dissolution of CA through an increased permeability of the aluminum hydroxo hydrate layer; (2) the thus increased CaO/Al_2O_3 ratio in solution thermodynamically promotes the formation of C_2AH_8; (3) formation of $[Li_2Al_4(OH)_{12}](OH)_2 \cdot 3H_2O$ LDH as precursor decreases the activation energy necessary for the crystallization of C_2AH_8; (4) Li^+ is catalytically recycled by Al^{3+} fixation; (5) the LiAl-LDH reduces the Al^{3+} concentration in solution and (6) dissolution of CA is increased by a lower Al^{3+} content in solution [1].

However, the availability of lithium salts in the construction industry is becoming increasingly problematic because of the high demand for lithium ion batteries. The growing market for mobile phones and electric cars will in the future negatively affect the price and the supply security for lithium to the construction industry.

While performing a study on the intercalation of exopolysaccharides into layered double hydroxide (LDH) compounds, an unusual behavior was observed for alginates when tracking the hydration of alumina cement via heat flow calorimetry. An in-depth investigation concluded that alginates act as accelerator for CAC by prematurely triggering its hydration. This effect was very surprising, because so far polysaccharides were only known to retard cement hydration. Following this discovery, research on the interaction of the alginates with cement and their accelerating mechanism was intensified. When screening a broad variety of biopolymers, such an accelerating effect was also discovered for carrageenan and propylene glycol alginate.

Alginates are composed of mannuronic (M) and guluronic (G) acid that are linked α-1→4 and β-1→4 into a polymer with a molecular weight between 10.000 and 600.000 Dalton (**Figure 1**). The sugar monomers (M and G) can be linked in different sequences like MM, GM and GG which results in different steric arrangements. The ratio between those blocks is mostly responsible for the properties of the polymer. The GG blocks are important for the strong gelling properties of alginate in the presence of divalent cations like Ca^{2+}. Because of its characteristic appearance, this complexation mode with Ca^{2+} is named “egg-box” model (**Figure 2**) [2,3].

Carrageenans are generally composed of galactose and 3,6-anhydrogalactose which are linked α-1→4 and β-1→3 into a polymer with a molecular weight between 200.000 and 800.000 Dalton (**Figure 1**). Kappa (κ) and iota (ι) carrageenan differ by the degree of sulfatation while the lambda (λ) modification is structurally different and shows a different behavior in solution as well as relative to interaction with ions. Similar to alginates, κ- and ι-carrageenan form a gel in the presence of specific cations by bridging the sulfate groups (**Figure 3**) [2,3]. λ-carrageenan does not form such gels and shows no accelerating effect on cement hydration.

Figure 1: Chemical structures of alginate and carrageenan.

Alginates and carrageenans are biopolymers of natural origin and extracted from brown (alginate) or red (carrageenans) algae. Because of different algae species, growth conditions and processing after harvest, their chemical composition and molecular weight varies.

Figure 2: Complexation of calcium ions by alginate according to the “egg-box” model resulting in gel formation [4].

The aim of this research was to characterise and understand this unusual property of both biopolymers. In order to investigate the effect of diverse natural origin, different alginate as well as carrageenan products from different companies with variable properties were tested. Additionally, their accelerating effect on different alumina cements was investigated. This is necessary because of the different mineralogical compositions resulting mainly from the ratio of $CaO / Al_2O_3 / Fe_2O_3$ present in the clinker production.

Figure 3: Complexation of calcium ions by carrageenans leading to gel formation [2].

2. Experimental program

2.1. Raw materials

KIMICA, Eurogum, FMC, Roeper, Cargill, Danisco and Polygal generously supplied over twenty different alginates. Ten different carrageenans were provided from Eurogum, Roeper and FMC. Kerneos supplied various alumina cements.

2.2. Experimental procedures

The progress of cement hydration was tracked using isothermal heat flow calorimetry. Four grams of cement were added into sealable 10 mL glass ampules containing the previously placed biopolymer sample. The binder was mixed with deionised water and homogenised with a vortex mixer (*VWT 1419*, VWR, Ismaning, Germany) for two minutes. The ampoule was placed in an isothermal conduction calorimeter (*TAM air*, Thermometric, Järfälla, Sweden) for monitoring the heat flow.

Mortar testing was performed according to DIN EN 196-1 and the strength was determined at different times of hydration using a *ToniNORM* instrument (Toni Technik, Berlin, Germany). The mortar consists of 3 parts of norm sand and 1 part of cement which was blended with the solid biopolymers. Using a *ToniMIX* eccentric agitator (Toni Technik, Berlin, Germany), the mortar was automatically mixed with the water. The prisms (4 x 4 x 16 cm) were compacted using a *ToniVib* vibrating table (Toni Technik, Berlin, Germany) and stored at 20°C / 90 % relative humidity until demoulding.

Ion concentrations in cement pore solution were determined using an ICP-OES spectrometer. The pore solution was extracted by mixing water and cement holding the biopolymer in a centrifuge tube for two minutes using a vortex mixer and afterwards separating the solution by centrifuging for 15 minutes at 8500 rpm.

In-situ XRD was performed by placing the cement paste in the designated sample holder and covering the paste with a *Kapton*® polyimide foil (VHG Labs, Manchester, UK). Diffraction patterns were measured every 30 minutes for 12 hours with a *D8 advance* instrument (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany) (5 – 50 ° 2θ, 40 kV, 30 mA, 0,034 ° step, t = 0,4 s). Temperature inside the measurement chamber was ~ 26 °C.

Anionic charge amounts of the biopolymers were captured by charge titration using the cationic counter-polymer PolyDADMAC. 0.1 g/L alginate were titrated in water, 0.1 M NaOH and CPS using a *PCD 03 pH* instrument (BTG Mütek, Herrsching, Deutschland) until charge neutralisation was achieved. The CPS was extracted by mixing CAC (Secar 51) at w/c = 0.6 and vacuum filtration of the cement paste.

3. Results and discussion

3.1 Effect of biopolymers on cement hydration

Addition of most polysaccharides normally results in retardation of cement hydration. Only few polymers seem to have no retarding effect or lead to a weak acceleration. Such a minor effect was observed for Karaya Gum and Gellan Gum under certain conditions. It diminishes at increased dosages and is attributed to the stabilizing properties of these water retaining polymers on the cement paste which improves water availability. In contrast to those polymers, alginates and carrageenans strongly accelerate alumina cement. They can reduce the time of maximum heat release by up to 50 % (**Figure 4**).

Figure 4: Accelerating properties of alginates and carrageenans at a dosage of 0.1 % bwob on CAC (Secar 51), determined by heat-flow calorimetry (w/c = 0.62).

Generally, alginates were found to accelerate more than carrageenans at equal dosage. This effect of the biopolymers is independent of the w/c-ratio which were varied between 0.4 and 0.6 to exclude an impact of the water binding capacity of the biopolymers on the result.

3.2. Strength development of mortar

In addition to heat-flow calorimetry, mortar testing was conducted using an alginate and a ı carrageenan sample in three different CACs. In fast-setting Ciment Fondu (≈ 38 % Al_2O_3), addition of the alginate accelerates strength development by ~ 1 hour (**Figure 5**). In less reactive Ternal LC cement (≈ 52 % Al_2O_3) carrageenan achieves a much faster strength development than the alginate when applying an increased dosage (**Table 1**). Addition of the biopolymers slightly reduces the fresh mortar density by retaining water and decreases the workability by reducing its flowability resulting from their viscosifying property. Because of the strong gelling properties of alginate the effective dosage range is limited, while carrageenan can be applied in higher dosage relative to alginates. In CA_2 rich Secar 712 (≈ 69 % Al_2O_3) both alginate and carrageenan result in an equally improved early strength. For example, after 16 hours the compressive strength of the mortar was increased by 120 % for carrageenan (dosage 0,2 % bwoc) and by 110 % for alginate (dosage 0,1 % bwoc) from 15.8 N/mm^2 to 34.9 N/mm^2 and 33.4 N/mm^2,

Figure 5: Compressive and tensile strengths at different curing periods for Ciment Fondu with and without alginate (0.1 % bwob Alginate, w/c = 0.5, 0.04 % bwob MPEG-PCE 45PC6)

respectively. Moreover, after twelve hours Secar 712 still was not hardened while the mortar containing carrageen or alginate already had developed 18.7 N/mm^2 or 11.5 N/mm^2 of compressive strength. This value is comparable to that of the neat cement after 16 h which represents an acceleration of four hours.

Table 1: Mortar properties and strength values after 6h of hydration for Ternal LC (w/c = 0.5).

6h	Reference	Alginate 0.10%	Carrageenan 0.20%
compressive strength	9.71 N/mm^2 ± 0.98 N/mm^2	17.15 N/mm^2 ± 0.83 N/mm^2 **→ 75 % increase**	25.03 N/mm^2 ± 1.05 N/mm^2 **→ 160 % increase**
tensile strength	1.39 N/mm^2 ± 0.07 N/mm^2	2.53 N/mm^2 ± 0.16 N/mm^2 **→ 80 % increase**	3.57 N/mm^2 ± 0.11 N/mm^2 **→ 155 % increase**
mortar density	2321 g/L ± 2 g/L	2297 g/L ± 5 g/L	2270 g/L ± 7 g/L
spread flow	24.1 cm	18.8 cm	17.9 cm

3.3. Interaction of accelerating biopolymers with other admixtures

The use of superplasticizers like PCEs results in a dose-dependent retardation of aluminate cements while flowability even at very low PCE dosages is much enhanced. The combination of PCE with alginate or carrageenan results in a slightly decreased workability, but still the increase in early strength is recorded, at improved workability compared to the reference. Combination of a lithium salt and the biopolymers allows partial replacement of Li resulting in a reduced consumption of this rare metal.

3.4. Interaction of accelerating biopolymers with ions in cement pore solution

As described in the introduction, alginates and carrageenans can interact with cations. Especially calcium ions are strongly complexed by the GG blocks of the alginate. This

chemical binding reduces the concentration of Ca^{2+} in the cement pore solution of Ciment Fondu (w/c = 0.45) by 15 % after addition of 0.1 % bwob alginate (**Figure 6**). Theoretically, the complexation of Fe^{2+}, Fe^{3+} or Al^{3+} is also possible, but because of the high pH in cement pore solution those ions will form $[M(OH)_4]^-$. This is mirrored by the slightly increased concentration of Al^{3+} in the pore solution. This increased solubility of Al^{3+} can be explained by the decreased Ca^{2+} concentration. When sodium alginate dissolves in the cement paste, then about 85 % of the sodium will be exchanged against calcium, forming a viscous gel [5].

Figure 6: Ion concentrations of Ca^{2+} and Al^{3+} in extracted pore solution of Ciment Fondu with and without 0.1 % bwob alginate at w/c = 0.45.

The reduction in Ca^{2+} ion concentration is very surprising as this is normally associated with a retarded cement hydration. Combination of alginate or carrageen with retarders (citrate or tartrate) does not increase retardation as a consequence of even stronger reduction of the Ca^{2+} concentration, as would be expected. Experiments with sodium alginate in a calcium salt solutions concluded that calcium is not irreversibly bound in the calcium alginate gel, but can be exchanged when calcium is incorporated into an energetically more favourable complex.

A comparison of the charge density of alginate, propylene glycol alginate (PGA) and carrageenan in water, alkaline solution and cement pore solution helps to better understand the behaviour of the biopolymers in cement (**Figure 7**).

Figure 7: Anionic charge amounts of alginate, PGA and carrageenan in different solutions.

In alkaline environment, the functional groups are fully deprotonated and develop a strong interaction with ions in the cement pore solution. This was expected for alginates as they are known to form gels in the presence of divalent cations which makes charge density measurements for them in CPS not possible. For PGA (70 - 80 % degree of substitution of carboxylate groups) the results suggest a strong interaction with the hydroxyl groups of the alginate.

3.5. Molecular properties of the biopolymers studied

Most sodium alginates showed a similar accelerating property. Different behaviors were observed for samples of insufficient purity, coarse particle size and ultra-low viscosity grade. Especially the viscosity grade of the alginate is most critical for its acceleration. At lower viscosities the acceleration becomes less and even changes to a retardation. Because in alginates viscosity correlates with the molecular weight it can be said that alginates with low M_w act like classical retarding polysaccharides while the ratio between M/G in the alginate was found to be of no significant impact on acceleration.

3.6. Influence of accelerating biopolymers on phase development

When adding alginate to CAC, the hydration to CAH-phases proceeds as usual without the formation of other hydration products (**Figures 8 and 9**). However, the main hydrate phase C_2AH_8 forms earlier when alginate is present. This effect was particularly strong

Figure 8: In-situ XRD measurement of Secar 51 (w/c = 0.45) for 12h with and without alginate.

in the slowly reacting high-alumina cement, where after 12 hours of hydration C_2AH_8 was only found in the accelerated cement and not in the reference **(Figure 9)**.

Figure 9: In-situ XRD measurement of Secar 71 (w/c = 0.45) for 12h with and without alginate.

4. Conclusions

Alginate and carrageenan present suitable accelerators for aluminate cement, as was proven by heat-flow calorimetry and strength tests of mortar samples. Addition of such biopolymers shifts the beginning of the hydration reaction to earlier times and results in higher early strength. Compared to lithium salts, these biopolymers require significantly higher dosages and addition of a superplasticizer to counteract their viscosifying effect. Combined application with lithium salts is an option to reduce the lithium consumption.

When comparing the chemical structures of the two biopolymers, a common structural element which allows the efficient complexation of ions sticks out (**Figure 10**).

Figure 10: Common structural element present in alginate and carrageenan (common structural bonds shown in drawn lines, bonds specific to each biopolymer shown as dashed lines).

Apparently, both biopolymers share the ability to complex ions which seems to be critical for the accelerating effect. Especially the reduction of the calcium ion concentration in the pore solution is most remarkable, as it normally points to a substance being a retarder. Such retarding effect was only found for low-molecular weight alginates which in cement behave like other conventional polysaccharides.

References

[1] Götz-Neunhoeffer, F., *Modelle zur Kinetik der Hydratation von Calciumaluminatzement mit Calciumsulfat aus kristallchemischer und mineralogischer Sicht*, Habilitation, Universitäts-verbund Erlangen-Nürnberg, **2006**.

[2] Imeson, A. P., *Food stabilisers, thickeners and gelling agents*, John Wiley & Sons, **2011**.

[3] Plank, J., *Applications of biopolymers in construction engineering*, in: Biopolymers, Vol. 10, General Aspects and Special Applications, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, p. 29-95.

[4] Janetzky, P.: „*Alginate in a glance*", Präsentation DuPont / Danisco Deutschland GmbH, **2016**.

[5] Mignon, A., et al., *Alginate biopolymers: Counteracting the impact of superabsorbent polymers on mortar strength*, Construction and Building Materials, 110, **2016**.

Authors:

M. Sc. Alexander Engbert alexander.engbert@bauchemie.ch.tum.de

Prof. Dr. Johann Plank sekretariat@bauchemie.ch.tum.de

Technische Universität München, Lehrstuhl für Bauchemie

Lichtenbergstraße 4

85747 Garching bei München

My Linh Vo, Johann Plank

A Comparative Study of the Performance of Natural Rubber Liquid Latex and Natural Rubber Latex Powder in Cementitious Mortars

1. Introduction

Latex polymers represent a key component in adhesives, coatings and paints. They provide cohesion, adhesion and flexural strength due to the formation of homogeneous polymer films [1] [2]. Examples of polymer latexes include styrene−butadiene rubber (SBR), styrene−acrylate rubber (SAR) and ethylene−vinyl acetate copolymer (EVA) [3]. Since the synthetic ones are petroleum−based and non−renewable, a replacement by a sustainable, eco−friendly material like natural rubber latex (NRL) would be highly desirable. NRL is harvested from the rubber tree *Hevea brasiliensis* in the form of a milky colloidal suspension which is mainly composed of the linear polymer poly(*cis*−1,4−isoprene) at approximately 25 to 40 wt.% and water. The polymer particles are coated with a mixed layer of adsorbed proteins and phospholipids, while some proteins, carbohydrates, lipids, organic and inorganic substances remain in the liquid phase (serum) at minimal percentages [4]. To stabilize NRL, ammonia is added so that the proteins and lipids on the surface of the rubber particles become negatively charged. Besides the liquid form of latex, the powder form also plays an important role in construction applications, especially in drymix mortars. For this application, redispersible latex powders are manufactured from synthetic, petroleum−based liquid latex by spray drying. During spray drying, protective colloids (e.g. polyalcohols) and anti−caking agents (e.g. clay, silica, kaolin, diatomaceous earth, calcium carbonate etc.) are fed in together with the mother liquor [5]. Here again, replacement of the synthetic polymer powder by natural rubber latex powder would contribute to an environmentally responsible construction practice.

However, fundamental research regarding to the applicability of NRL in cementitious systems and the comparison with commonly used, synthetic latexes has been very scarce so far. To fill this cap, applicability of NRL as film forming agent was tested in mortar. A commercial, concentrated and a deproteinized NRL sample was compared with two commercial synthetic latex dispersions (EVA and SBR) regarding their particle size distribution, surface charge and minimum film forming temperature (MFFT). Additionally, cement mortars containing 4 wt.% of the dispersions were tested for their compressive− and tensile strength development after 1, 3, 7 and 28 days. Finally, the NRL was spray dried to obtain a powder.

2. Experimental program

2.1 Raw materials

The natural rubber latex sample was a commercial, low ammonia treated latex from Num Rubber and Latex Co., Thailand with a solids content of approximately 61.5 wt.%, while the commercial EVA (solids content of 51 wt.%) and SBR (solids content of 45 wt.%) samples were received from Dow Olefinverbund GmbH, Germany.

Furthermore, from this NRL, a deproteinized sample (labelled as NRL−SDS) was prepared by removing the proteins. This sample was tested to study the behavior of the pure polymer undisturbed by the proteins. Furthermore, ammonia was removed during the deproteinization which causes an unpleasant smell in mortar. For this deproteinization, sodium dodecyl sulfate (SDS) from Merck KGaA, Germany, was applied to replace the proteins on the surface of the rubber particles.

To reduce the air pores in the mortar samples, tributyl phosphate (Fluka Chemika) was added to the NRL−based samples and Surfynol® MD−20 (Air Products, USA) was added to the mortars mixed with SBR or EVA as film forming agent. Due to the viscosifying effect of NRL and NRL−SDS, a superplasticizer had to be employed. The superplasticizer was based on a copolymer of methacrylic acid and ω−methoxy poly(ethylene glycol) methacrylate ester (MPEG type PCE) and was self−synthesized. The molar ratio of methacrylic acid to MPEG methacrylate ester macromonomer was 6:1 and its side chain contained 45 ethylene oxide units. Its synthesis is described in [6]. An ordinary Portland cement CEM I 52.5 R from Schwenk Zement KG, Germany was used for the study. The sand used for the experiments was CEN norm sand, conforming to DIN EN 196−1 standard. It was obtained from NORMSAND GmbH, Germany.

In the spray drying of NRL, poly (vinyl alcohol) (Mowiol® 4−88 provided by Kuraray, Japan) was mixed to the NRL.

2.2 Experimental procedures

2.2.1 Deproteinization of natural rubber latex and removal of ammonia

1 wt.% of SDS powder was added into centrifuge tubes containing 20 g of NRL and 20 g of deionized water. The tubes were placed in an ultrasonic bath for ten minutes before they were centrifuged at 8,500 rpm to allow separation of the NRL from its serum. The rubber fraction was redispersed in 20 g of 1 wt.% SDS solution, followed by treatment in the ultrasonic bath and another centrifugation step. This procedure was repeated four times. Finally, the protein−free rubber fraction was collected and redispersed in deionized water.

2.2.2 Characterization of the dispersions

The solids content of the latex dispersions was determined on a MA−30 infrared drying balance. The pH value was measured on a pH 11 instrument. Particle size distribution and zeta potential of the dispersions were determined via dynamic light scattering (DLS) utilizing a Zetasizer Nano ZS apparatus (Malvern Instruments, UK). Zeta potentials were calculated by converting the electrophoretic mobility data using the Smoluchowski relation. The minimum film forming temperature (MFFT) of the latex

polymers was measured on a MFT Thermostair Kofler bench (Coesfeld Materialtest, Germany).

2.2.3 Mortar tests

Mortars were prepared from 450 g of CEM I 52.5 R, 1350 g of CEN norm sand, 234 g of total water (w/c = 0.52) and 18 g of latex calculated as dry solids (polymer dosage 4 % bwoc). The mortars were mixed according to DIN EN 196. The flow value (spread) of the mortars was determined according to DIN EN 1015−3 standard. Three mortar specimens with the dimensions of 40 x 40 x 160 mm were prepared for each mixture and stored for 24 h in a climate chamber at 20 °C and 60 % relative humidity. Thereafter, the specimens were demoulded and stored under water at 20 °C until the end of the test period. Mortar samples from which the strengths were measured after one day were not stored under water. Compressive and tensile strengths were measured according to DIN EN 196 standard after 1, 3, 7 and 28 days respectively.

2.2.4 Spray drying of natural rubber latex

For the spray drying a pilot scale spray dryer (NUBILOSA, type LTC, Germany) was used. The NRL liquid was composed of 30 wt.% NRL (as dry solids), 11 wt.% SDS, 6 wt.% Mowiol® 4−88 and 53 wt.% deionized water. The air pressure to the nozzle was fixed at 1 bar. The NRL liquid was fed into the spray dryer using a peristaltic pump at a feed rate of 20 g/min. The inlet temperature was set at 170 °C, while the outlet temperature was controlled at 120 °C.

3. Results and discussion

3.1 Characterization of the dispersions

Table 1 shows the main properties of the four latex samples: the two NRL samples and two commercial synthetic latex samples. The first NRL sample was a commercial, concentrated, low ammonia treated NRL sample while the second was a laboratory−treated, deproteinized sample (NRL−SDS). The first synthetic sample was a commercial SBR; the second one was an EVA polymer.

Table 1. Physical and chemical properties of the investigated latex dispersions.

Sample	Solids content [wt.%]	pH	Zeta Potential [mV]	d_{50} [nm]	$d_{av.}$ [nm]	MFFT [°C]
NRL	62.5	11	− 42	142	335	0 – 1
NRL–SDS	60.0	9	− 34	825	902	0 – 1
SBR	45.0	10	− 41	191	215	6
EVA	51.0	7	− 25	825	972	5

The pH value of NRL was 11 as it was treated with ammonia. The removal of ammonia during the centrifugation process reduced the pH value to 9. SBR had a pH value in between NRL and NRL–SDS whereas EVA exhibited a neutral pH value.

According to theory, dispersions exhibiting a zeta potential value > 30 mV (absolute value) are electrostatically stable. The zeta potential measurements indicate that all samples fall within the desired range which proofs that all the samples are electrostatically stable with the exception of EVA which exhibits a value of − 25 mV only. Nevertheless, it is sterically stabilized by a layer of PVOH on the surface of the particles.

Fig. 1 displays the number−based particle size distributions of the latex dispersions. EVA and NRL–SDS produced a similar averaged particle size of about 900 nm whereas NRL and SBR exhibited averaged particle sizes of about 300 nm and 200 nm, respectively. The difference between the NRL and NRL–SDS sample is attributed to the centrifugation steps during the deproteinization process which fasters agglomeration of the rubber particles thus leading to larger in size.

The minimum film forming temperature for NRL and NRL–SDS ranges between 0 to 1 °C whereas EVA and SBR exhibit a slightly higher value of 4 and 6 °C respectively. As the MFFTs of the four latex dispersions lie below usual application temperatures, all samples are capable to form films in mortar.

To conclude, the properties of NRL and NRL−SDS suggest that successful application in cement mortar is possible.

Fig. 1: Number−based particle size distribution of NRL, NRL–SDS, SBR and EVA dispersion.

3.2. Mortar formulations

For a fair comparison of the performance of the four different dispersions in mortar, the densities of the mortar samples need to be nearly the same. Higher densities result in higher strength values, therefore the same densities need to be adjusted.

Table 2 displays the compositions and the slump flow of the mortars used in the strength tests. All mortar samples consisted 450 g cement, 1350 g norm sand and 18 g latex (corresponding to 4 wt.% in solid). The−water−to−cement (w/c) ratio for all samples was fixed at 0.52. At higher w/c ratios, the mortar samples holding the synthetic latex dispersions became too liquid while at lower w/c ratios, the NRL and NRL−SDS modified mortars were too viscous. Because of this, the mortars admixed with NRL or NRL−SDS were treated with a PCE superplasticizer at dosages of 0.71 % bwoc or 0.44 % bwoc respectively. To achieve a similar mortar density for all samples, defoamers were introduced in order to eliminate air and increase the mortar density as much as possible. It was found that while NRL and NRL−SDS worked better with tributyl phosphate the synthetic latex dispersions required Surfynol® MD−20 to achieve optimal results.

Table 3 represents the densities of the mortar samples used in the strength tests. The density was set to 2200 kg/m^3. The densities of all mortar samples after 1, 3 and 7 days were very similar and differed only by ±11 kg/m^3, thus allowing a fair comparison of the effectiveness of the different latex dispersions in mortar. The mortar densities recorded after 28 days of curing were higher than before because of their storage under water. There, the standard deviation was only 2226 ± 9 kg/m^3. Consequently, a fair comparison of the samples was possible.

Table 2. Final composition and slump flow of the mortars holding NRL, NRL–SDS, EVA and SBR latex.

Latex sample	Latex dosage [%bwoc]	PCE dosage [%bwoc]	Defoamer type	Defoamer dosage [%bwoc]	Slump flow [cm]
NRL	4	0.71	Tributyl phosphate	0.42	18.0 ± 0.4
NRL–SDS	4	0.44	Tributyl phosphate	0.62	15.2 ± 0.3
SBR	4	−	Surfynol MD−20	0.44	17.6 ± 0.4
EVA	4	−	Surfynol MD−20	0.01	21.2 ± 0.3

Table 3. Density of the mortar samples holding one of the four different latex dispersions, determined after 1, 3, 7 and 28 days respectively.

Sample	Density [kg/m^3]			
	1 day	3 days	7 days	28 days
NRL	2202	2195	2204	2228
NRL–SDS	2190	2194	2204	2217
SBR	2191	2202	2211	2218
EVA	2209	2196	2204	2235

Fig. 2 displays the results for the compressive and tensile strengths of the polymer modified mortars after 1, 3, 7 and 28 days respectively of curing.

As expected, the compressive and tensile strength values of the different mortar samples increased with hydration time.

It was found that after one day tensile strength values of the mortar holding NRL is significantly lower, than those of the other three dispersions. After three days, the strength of the mortar containing NRL is just slightly lower and after 7 and 28 days, the strengths of all latex samples are comparable. Accordingly, the NRL−modified mortar sample produces lower one and three days tensile strengths values than the other three dispersions, which is explained by the retarding effect of NRL on cement as was proved by heat flow calorimetry [7]. The mortars containing NRL−SDS produced the highest tensile strength values except after three days. The EVA−modified mortar samples and the mortars containing SBR performed very similar.

The compressive strength values from the dispersion NRL show the same trend as was observed for the tensile strength values. Again, after one and three days of curing lower strength values were recorded while after 7 and 28 days, the values were similar to these of the others. The compressive strengths of mortar admixed with NRL−SDS, EVA and SBR dispersion were comparable.

Fig. 2: Tensile (left) and compressive (right) strengths of the mortar samples containing different latex polymers after 1, 3, 7 and 28 days respectively of curing.

To conclude, the tensile and compressive strength measurements confirmed that at all ageing times NRL−SDS is at least as effective as both commonly used, synthetic latex dispersions EVA and SBR. The performance of NRL in mortar with regard to compressive and tensile strength in comparison to EVA and SBR after one and three days is inferior because of its retarding effect on cement hydration. After 7 and 28 days, the performance of NRL is as good as that of the other dispersions.

3.3 Spray drying of NRL

Generally, it was found that NRL cannot be dried in the same way as synthetic latexes. Trials showed that the addition of a common anti−caking agent, such as silica, kaolin or diatomaceous earth resulted in clogged−nozzle natural rubber powder (**Fig. 3,** left side). The optimized NRL liquid which resulted in a fine rubber powder consisted of 30 wt.% NRL (as dry solids), 11 wt.% SDS, 6 wt.% Mowiol® 4−88 and 53 wt.% deionized water. The inlet and outlet temperatures are critical variables, too. At high temperatures (T_{inlet} = 170 °C, T_{outlet} = 120 °C) (**Fig. 3**, right side) the powder obtained from the spray dryer was smoother than at lower temperatures (**Fig. 3**, middle). Nevertheless, the redispersible part in the rubber powder was just 5 % which is far to low to be useful in mortar.

Fig. 3: Natural rubber powder with kaolin as additive (left), from the optimized liquid at T_{in} = 120°C (middle) and from the optimized liquid at T_{in} = 170°C (right).

4. Conclusion

Natural rubber latex in its liquid and deproteinized form presents a principle alternative to industrial synthetic latex such as those based on EVA and SBR with respect to strength development. Non−treated natural rubber latex has a retarding effect on cement hydration, therefore it produces lower early strength values compared to EVA and SBR, but its final strength is similar to that of synthetic latex dispersions. It has to be acknowledged that natural rubber latex requires a more demanding mortar formulation e.g. including a superplasticizer, and that a high dosage of defoamer is necessary. Spray drying attempts of natural rubber latex produced a fine powder which however was not sufficiently redispersible. More work needs to be directed to achieve a high percentage of redispersed polymer.

5. References

[1] Kardon, J. W., “Polymer−Modified Concrete: Review”, Journal of Materials in Civil Engineering, Vol 9, 1997, 85−92.

[2] Ohama, Y., “Polymer−based admixtures”, Cement and Concrete Composites, Vol 20, 1998, 189−212.

[3] Jenni, A., Holzer, L., Zurbriggen, R., Herwegh, M., “Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars”, Cement and Concrete Research, Vol. 35, 2005, 35−50.

[4] Wititsuwannakul, D., Wititsuwannakul, R., “Biochemistry of natural rubber and structure of latex”, in Biopolymers, Wiley−VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.

[5] Ohama, Y., Handbook of Polymer−Modified Concrete and Mortars – Properties and Process Technology, Noyes Publications, New Jersey, 1995.

[6] Plank, J., Pöllmann, K., Zouaoui, N., Andres, P. R., Schaefer, C., “Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly(ethylene glycol) side chains”, Cement and Concrete Research, V. 38, 2010, 1210−1216.

[7] Vo, M. L., Plank, J., “Natural rubber latex as admixture for polymer concrete”, 12th CANMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Proceedings), Beijing (China), 2018, Accepted Manuscript.

Authors

M.Sc. My Linh Vo mylinh.vo@bauchemie.ch.tum.de
Prof. Dr. Johann Plank secretariat@bauchemie.ch.tum.de

Technische Universität München
Lehrstuhl für Bauchemie
Lichtenbergstraße 4
85747 Garching

Ilg, M.; Plank, J.

Synthesis and Characterization of a Novel Kind of Superplasticizer with Jellyfish-Like Structure Based on Hyperbranched Polyglycerols

1. Introduction

With a production volume of more than four million tons per year, polycarboxylate superplasticizers (PCEs) represent one of the most important kind of concrete admixtures. They can disperse cement even at low w/c ratios and require much lower dosages compared to polycondensate based superplasticizers. A main advantage of the PCE technology is their high chemical variability which allows to synthesize PCE variants with quite different molecular structures [1]. It is well established that the dispersing efficacy and thus the application properties of PCEs can be tuned by various structural parameters (e.g. repartition of the monomers, anionic charge amount, side chain density and length). Therefore, much effort has been made over the last years to develop new PCE molecules and to further elucidate the correlation between structure and dispersing performance. Generally, PCEs are comb-shaped polymers with a main chain holding anionic carboxylate groups and side chains which most often contain polyethylene glycol (PEG) units [1]. Typically, they are synthesized by aqueous free radical copolymerization of carboxylate bearing monomers (e.g. acrylic or methacrylic acid, maleic anhydride etc.) and macromonomers comprising non-ionic PEG side chains (e.g. MPEG, APEG, VPEG, IPEG, HPEG). The superior efficacy of PCEs can be attributed to a steric hindrance effect imparted by the non-adsorbing PEG chains which protrude freely into the pore solution and thus prevent the cement particles from agglomeration. The steric effect depends on various parameters which are described by the *Ottewill-Walker* equation. Accordingly, a high dispersing efficacy can be achieved by PCE polymers which adsorb with a high layer thickness on the cement particle surface. This is in agreement with findings that PCEs with longer side chains are more powerful superplasticizers than those with shorter ones [2]. Furthermore, the adsorbed conformation and an effective surface coverage are also highly relevant for the dispersion of cement.

Recent studies suggest that star-shaped PCEs are more effective than comb-shaped polymers as they produce a much higher layer thickness due to their branched multi-arm structure [3]. Therefore, the question arises whether dendrimeric or hyperbranched structural motifs can also provide a much stronger steric stabilization. Until now, hyperbranched structures have found little consideration and their effect in cement paste is rather unknown. Only a very limited number of patents present vague examples for such PCE polymers or describe in general the synthesis of branched macromonomers [4-6]. To close this gap, a new type of superplasticizer which is composed of a hyperbranched polyglycerol scaffold with carboxylate groups in the outer sphere and one single side chain with ethylene as well as propylene oxide subunits at the branching point was synthesized in this work. The hyperbranched superplasticizer whose structure resembles a jellyfish was synthesized in a three step synthesis from a polyether amine and glycidol. The polyglycerol scaffold was built up by anionic ring opening polymerization (ROP) of glycidol using the slow monomer addition technique [7]. In the following, the hyperbranched superplasticizer was

characterized with respect to its molecular properties and anionic charge amount. Additionally, the dispersing performance of the polymer was assessed *via* mini slump tests and compared with that of a linear, non-hyperbranched small molecule. The sulfate tolerance, slump retention over time and the effect of the jellyfish-like polymer on cement hydration were also investigated. The overall aim of this study was to elucidate the properties of hyperbranched motifs in cement paste and to gain more information on the structure-performance relationship of PCE superplasticizers.

2. Materials and methods

An ordinary Portland cement CEM I 52.5 N from HeidelbergCement was used for the experiments. Quantitative X-ray diffraction with subsequent *Rietveld* analysis resulted in following phase composition: 53.3 wt. % C_3S, 25.7 wt. % C_2S, 8.8 wt. % C_3A, 2.6 wt. % C_4AF, 0.1 wt. % free lime, 3.3 wt. % anhydrite, 0.7 wt. % hemihydrate, 0.1 wt. % dihydrate, 3.9 wt. % calcite, 1.0 wt. % quartz and 0.5 wt. % arcanite. The specific surface area (*Blaine* value) of the cement was 3,479 cm^2/g and the d_{50} value as determined by laser granulometry was found to be 13.5 µm.

For the synthesis of the hyperbranched superplasticizer, a polyether amine commercially available under the proprietary name Jeffamine® M-2070 (Huntsman) was utilized as starting compound. This methoxy terminated polyether amine exhibits a M_w of ~ 2,300 g/mol and comprises ethylene and propylene oxide units at a molar ratio of 31 : 10. The bis-glycidolization of the Jeffamine® as well as the anionic ring opening polymerization of glycidol were carried out under an inert argon atmosphere using standard *Schlenk* line techniques to avoid any side reaction of the highly reactive glycidol.

The molecular properties (i.e. molar masses, PDI) of the synthesized polymers were determined by size exclusion chromatography (Waters 2695 separation module equipped with three Ultrahydrogel™ columns and one guard column). For this purpose, polymer solutions holding a concentration of 10 g/L were prepared using 0.1 M $NaNO_3$ (adjusted with NaOH to pH = 12) as solvent. The hydrodynamic radius of the polymers was measured *via* dynamic light scattering (Zetasizer Nano from Malvern Instruments). Solutions exhibiting a concentration of 10 g/L were prepared by dissolving the respective amount of the polymer in synthetic cement pore solution, SCPS (1.72 g $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$, 6.96 g Na_2SO_4, 4.75 g K_2SO_4 and 7.12 g KOH in 1 L DI water). The samples were filtrated through a 0.2 µm syringe filter before measurement to remove any dust particles. Additionally, the anionicity of the polymers was quantified under different pH and electrolyte conditions (deionized (DI) water, 0.1 M NaOH and SCPS, respectively) by using a particle charge titrator (PCD 03 pH from BTG Instruments). A cationic 0.001 M poly dimethyl ammonium chloride solution was titrated to 10 mL of the polymer solutions (concentration of 0.1 g /L) until charge neutralization.

The dispersing performance of the polymers was assessed by mini-slump tests following the specifications outlined in DIN EN 1015. A detailed description of the procedure is provided in [8]. The impact of the polymers on the kinetics of cement hydration was investigated by isothermal heat flow calorimetry (TAM Air Thermostat). Here, 4 g cement were filled into 20 mL glass ampoules, mixed with the respective amounts of the polymer solutions and placed into the calorimeter. The heat released from the cement hydration was recorded until it subsided completely.

3. Results and discussion

3.1 Synthesis and characterization of the hyperbranched superplasticizer

The hyperbranched superplasticizer was synthesized *via* a three step synthesis starting from Jeffamine® M-2070. At first, Jeffamine® was reacted with two equivalents glycidol to achieve a bis-glycidolized intermediate which exhibits four terminal hydroxyl groups. After partial deprotonation of 10 % of the hydroxyl groups with potassium methoxide, the hyperbranched polyglycerol scaffold was gradually built up by slow monomer addition of glycidol [7]. The partially deprotonated bis-glycidolized intermediate acts like an initiator which can attack the unsubstituted end of the oxirane ring of glycidol, thus leading to the ring opening and the formation of a primary and secondary alkoxide group. Subsequent reaction of these highly reactive sites with glycidol induces step by step the formation of the hyperbranched polyglycerol motif. Glycidol was slowly added to guarantee a controlled polymerization and to finally obtain a polyglycerol with controlled molecular weight and low polydispersity. The polyglycerol scaffold exhibits numerous primary and secondary hydroxyl groups which can be quantified by the titration according to *Elder* [9]. Their number was needed for the final synthesis step where carboxylate groups were incorporated in the outer sphere of the polyglycerol by carboxymethylation using sodium chloroacetate. This reaction was carried out under highly alkaline conditions to guarantee a high degree of derivatization. As product, a slightly viscous, orange colored polymer solution with a solid content of 29 wt.% and a pH of 6.5 was obtained For the polymer tested in this study, a molar ratio of glycidol to the bis-glycidolized Jeffamine® of 30 : 1 was applied, thus designating this polymer as Jeff(hyp.PG30)$(COOH)_n$. The chemical structure of the hyperbranched superplasticizer whose structure resembles a jellyfish is illustrated in **Figure 1**.

Figure 1: Chemical structures of the jellyfish-like superplasticizer as well as the linear, non-hyperbranched small molecule.

Additionally, a linear, non-hyperbranched small molecule with two terminal carboxylate groups was synthesized to ascertain the effect of the hyperbranched polyglycerol scaffold on the dispersing properties. This molecule was obtained by a *Michael* type addition of Jeffamine® to methyl acrylate and subsequent acid hydrolysis of the ester functionalities using an excess of formic acid. The final product was a highly viscous, yellowish polymer solution with a solid content of 85 wt.% and a pH of 3.4. The chemical structure of this linear small molecule which is designated as Jeff(Et-COOH)$_2$ is also depicted in **Figure 1**.

The synthesized polymers were first characterized by size exclusion chromatography and their hydrodynamic radii were measured *via* dynamic light scattering (see results in **Table 1**).

Table 1: Molar masses, PDI and hydrodynamic radii (R_h) of the synthesized polymers.

Polymer sample	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	PDI (M_w/M_n)	R_h (nm)
Jeff(Et-COOH)$_2$	2,660	2,610	1.0	3.2 ± 0.3 nm
Jeff(hyp.PG30)(COOH)$_n$	6,420	3,730	1.7	9.7 ± 0.1 nm

The hyperbranched polymer exhibits relatively low molar masses (e.g. M_w of 6,420 g/mol) which are much lower compared to the values known for common PCE polymers. Moreover, the slow monomer addition of glycidol resulted in a low polydispersity (PDI) which implies that the anionic ring opening polymerization indeed occurred in a very controlled manner. The molecular weights of the incorporated polyglycerol scaffold are also in good agreement with the values reported in the literature [10]. The dynamic light scattering measurements confirmed that Jeff(hyp.PG30)(COOH)$_n$ possesses a much higher hydrodynamic radius than the linear, non-hyperbranched small molecule (9.7 nm *vs.* 3.2 nm). This can be attributed to a much higher steric demand of the polyglycerol scaffold.

Table 2: Anionic charge amounts of the polymers in DI water, 0.1 M NaOH and SCPS.

Polymer sample	DI water (μeq/g)	0.1 M NaOH (μeq/g)	SCPS (μeq/g)
Jeff(Et-COOH)$_2$	~ 0	430	20
Jeff(hyp.PG30)(COOH)$_n$	925	1,020	220

Next, the anionic charge amounts of the polymers were determined in DI water, 0.1 M NaOH and SCPS. From **Table 2** it can be seen that the hyperbranched superplasticizer in all tested solutions produced a higher anionic charge amount than the linear, non-hyperbranched Jeff(Et-COOH)$_2$. This can be explained by the larger amount of carboxylate groups prevailing in the periphery of the polyglycerol scaffold. The highest anionic charge amount was found for both polymers in 0.1 M NaOH since all carboxylate functionalities are fully deprotonated there. Moreover, it can be noticed from **Table 2** that both polymers have a high tendency to complex Ca^{2+} ions, as a significant decline of the anionic charge amount was found in SCPS.

3.2. Dispersing performance of the hyperbranched superplasticizer

The dispersing performance of Jeff(Et-COOH)$_2$ and Jeff(hyp.PG30)(COOH)$_n$ was ascertained *via* mini slump tests. For these experiments, a w/c ratio of 0.5 was applied which results in a spread flow of 18 cm when no polymer was present. In the following, mini slump tests were conducted to determine the increase of the spread flow with polymer dosage.

It becomes obvious from **Figure 2** that Jeff(Et-COOH)$_2$ only effectuated a minor increase of the paste fluidity (e.g. spread flow of 20.7 cm at 0.2 % bwoc). The maximum achievable spread flow value was 22 cm at 0.6 % bwoc, even higher dosages did not enhance the paste fluidity any further. Contrary to this, Jeff(hyp.PG30)(COOH)$_n$ showed a much higher dispersing ability. For instance, at a dosage of 0.19 % bwoc a spread flow value of 26 cm was achieved. Based on these results it can be concluded that the hyperbranched polymer is a much more powerful superplasticizer compared to the linear, non-hyperbranched small molecule as it engenders a much stronger steric effect due to the hyperbranched polyglycerol scaffold.

Figure 2: Spread flow of cement pastes (w/c = 0.5) admixed with different dosages of the synthesized polymers.

3.3 Time dependent slump loss behavior

Next, the time dependent evolution of the spread flow of cement pastes admixed with the synthesized polymers was investigated. Two cement pastes (w/c = 0.5) were fluidized with 0.19 % bwoc of Jeff(hpy.PG30)(COOH)$_n$ (spread flow of 26 cm) and 0.8 % bwoc Jeff(Et-COOH)$_2$ (spread flow of 22 cm) respectively and their slump loss behavior over time was determined.

According to **Figure 3** the spread flow of the cement paste containing the linear, non-hyperbranched small molecule quickly decreased from 22 cm to 18.3 cm within two hours. Opposite to this, the hyperbranched superplasticizer caused a much slower slump loss. The cement paste fluidized with Jeff(hyp.PG30)(COOH)$_n$ still exhibited a spread flow of 22.6 cm after four hours. This demonstrates that the hyperbranched polymer can provide long slump retention which enables to utilize this superplasticizer for applications where principally long processing times are needed.

Figure 3: Slump loss behavior of cement slurries admixed with 0.19 % bwoc Jeff(hyp.PG30)$(COOH)_n$ and 0.8 % bwoc Jeff(Et-COOH)$_2$.

3.4. Effect of sulfate ions on the dispersing performance

The dispersing efficacy of the synthesized polymers was also tested in the presence of sodium sulfate. Generally, the performance of common PCE based superplasticizers is impaired by sulfate ions as they compete with the PCE molecules for adsorption sites on the cement surface. To probe into the sulfate tolerance, different amounts (i.e. 0.5 – 2.0 % bwoc) of sodium sulfate were pre-dissolved in the mixing water together with the polymers and mini slump tests were conducted.

Figure 4: Impact of different Na_2SO_4 dosages on the spread flow of cement pastes holding 0.19 % bwoc of Jeff(hyp.PG30)$(COOH)_n$ and 0.8 % bwoc Jeff(Et-COOH)$_2$.

From **Figure 4** it can be seen that both polymers exhibit a high robustness towards sulfate ions, as for sodium sulfate additions of up to 2 % bwoc the spread flow remained constant. This can be explained by the specific structure of both polymers. Since Jeff(Et-COOH)$_2$ and Jeff(hyp.PG30)$(COOH)_n$ exhibit carboxylate groups at one end, they presumably will adsorb on the cement surface in a tail like conformation while the sidechain will stretch out almost vertically into the pore solution. Consequently, a

much denser surface coverage as well as a strong steric effect result which impede the sulfate ions from replacing and desorbing already adsorbed PCE molecules.

3.5 Impact of the hyperbranched superplasticizer on cement hydration

The effect of the synthesized polymers on cement hydration was investigated by isothermal heat flow calorimetry. Here, the heat evolution from a cement paste (w/c = 0.5) admixed with different amounts of the synthesized polymers was captured over time (see **Figure 5**). The linear, non-hyperbranched small molecule Jeff(Et-COOH)$_2$ did not notably affect cement hydration. However, for the hyperbranched superplasticizer increased retardation at higher dosages was observed. For instance, 0.2 % bwoc of Jeff(hyp.PG30)(COOH)$_n$ resulted in a retardation of almost 18.5 h compared to the neat cement paste. The retardation can be ascribed to the hyperbranched polyglycerol scaffold which causes a densely packed polymer layer around the cement particles, thus hindering the ingress of water and consequently delaying the ion transport from the cement surface. Another reason is the high calcium complexing ability of the hyperbranched superplasticizer, as seen from the charge titration experiments.

Figure 5: Heat evolvement from cement pastes (w/c = 0.5) holding different dosages of the synthesized polymers.

4. Conclusion

In this study, the synthesis of a new kind of superplasticizer with jellyfish-like structure based on hyperbranched polyglycerols was presented. Contrary to common PCE superplasticizers, this polymer was synthesized by anionic ring opening polymerization of glycidol using the slow monomer addition technique. This way a hyperbranched polymer with low polydispersity and controlled molecular weight was obtained. The hyperbranched superplasticizer exhibits a much higher dispersing ability compared to its linear, non-hyperbranched small molecule counterpart, due to its much stronger steric hindrance effect imparted by the polyglycerol scaffold. Additionally, the hyperbranched polymer shows a high robustness towards sulfate ions and effectuates long slump retention. Our results signify that in general hyperbranched scaffolds

represent a very promising motif also for PCE polymers. However, more research needs to be carried out to realize the full potential of these structures.

5. References

[1] Plank, J.; Lei, L.: *Future perspectives of PCE technology*, in: J. Plank, L. Lei, eds., 2nd International Conference on Polycarboxylate Superplasticizers (PCE 2017), Munich (Germany), Conference proceedings, 2017, pp. 19-62.

[2] Houst, Y.F.; Bowen, P.; Perche, F.; Kauppi, A.; et al.: *Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project)*, Cement and Concrete Research 38 (2008), pp. 1197-1209.

[3] Liu, X.; Wang, Z.; Zhu, J.; Zhao, M.; Liu, W.; Yin, D.: *Preparation and characterization of star-shaped polycarboxylate superplasticizer*, Eleventh ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixture in Concrete, sp-302-14, 2015, Ottawa (Canada), pp. 183-198.

[4] Shou, C.; Xiao, W.: *Hyper-branchend polycarboxylate high-efficiency water reducing agent and preparation method thereof*, CN 101580353 B, 2012.

[5] Miao, C.; Qiao, M.; Ran, Q.; Liu, J.; Zhou, D.; Yang, Y.; Mao, Y.: *Preparation method of hyperbranched polycarboxylic acid type copolymer cement dispersant*, US 20130102749 A1, 2013.

[6] Raether, R.B.; Flakus, S.; Dengler, J.; Zeminian, N.; Ros, I.: *Branched polycarboxylate ethers*, EP 2774941 A1, 2014.

[7] Sunder, A.; Hanselmann, R.; Frey, H.; Mülhaupt, R.: *Controlled synthesis of hyperbranched polyglycerols by ring-opening multibranching polymerization*, Macromolecules 32 (1999), pp. 4240-4246.

[8] Habbaba, A.; Lange, A.; Plank, J.: *Synthesis and performance of a modified polycarboxylate dispersant for concrete possessing enhanced cement compatibility*, Journal of Applied Polymer Science 129 (2013), pp. 346-353.

[9] Carey, M.A.; Wellons, S.L.; Elder, D.K.: *Rapid method for measuring the hydroxyl content of polyurethane polyols*, Journal of Cellular Plastics 20 (1984), pp. 42-48.

[10] Wang, G.; Li, L.; Lan, J.; Chen, L.; You, J.: *Biomimetic crystallization of calcium carbonate spherules controlled by hyperbranched polyglycerols*, Journal of Materials Chemistry 18 (2008), pp. 2789-2797.

Authors

M.Sc. Manuel Ilg — manuel.ilg@bauchemie.ch.tum.de
Prof. Dr. Johann Plank — sekretariat@bauchemie.ch.tum.de

Technische Universität München
Lehrstuhl für Bauchemie
Lichtenbergstraße 4
85747 Garching

Schmidt, W. Olonade, K. O., Tchetgnia Ngassam, I. L., Mbugua, R., Mwende, C., Kühne, H.-C.

Pflanzenbasierte Betonzusatzmittel für Hochleistungsbeton

1. Einleitung

1.1. Notwendigkeit nachhaltiger Betonkonzepte

Während für die Bauwirtschaft in den meisten Ländern der nördlichen Halbkugel die Instandhaltung bestehender Strukturen und Infrastruktur im Vordergrund steht, geht es in vielen Ländern der Südhalbkugel in der Hauptsache um die Schaffung von Bauwerken und Infrastruktur zur Verwirklichung angemessener Lebensbedingungen, was wiederum das schnelle Wirtschaftswachstum weiter befeuert.
Beton ist als Massenbaustoff, trotz landläufig anderer Bewertung, aufgrund seines im Vergleich zu anderen Baustoffen günstigen CO_2-Footprints und der globalen Verfügbarkeit hierbei aktuell ohne Alternative. Allerdings ist Beton nach Wasser das am zweithäufigsten genutzte Produkt auf Erden [1].und die globale Nachfrage und Produktion steigt dramatisch. Dies hat Konsequenzen für das globale Klima, denn gerade die als Bindemittel eingesetzten Portlandzemente verursachen bei ihrer Herstellung selbst unter modernsten Produktionsbedingungen große Mengen an CO_2.
Deshalb müssen für zukünftige nachhaltigere Technologien neuartige Betone entwickelt werden, die bei gleicher oder verbesserter Leistungsfähigkeit, einen geringeren Bedarf an Portlandzement aufweisen.

1.2. Relevanz bauchemischer Zusatzmittel für nachhaltiges Bauen

Um den CO_2-Ausstoß, der mit der Betonherstellung verbunden ist zu minimieren, müssen Anteile an Portlandzement im Bindemittel reduziert und durch nachhaltigere Ersatzstoffe ausgetauscht werden. Darüber hinaus muss das eingesetzte Bindemittel im Beton so effizient wie möglich ausgenutzt werden. Das heißt, ein Bauteil oder Bauwerk sollte gerade so viel Bindemittel enthalten, wie für die Tragfähigkeit und Dauerhaftigkeit erforderlich ist.
Hierfür erscheint der Einsatz von leistungsfähigen bauchemischen Produkten unumgänglich. Diese können zum einen die veränderten Verarbeitungseigenschaften, die Zementersatzstoffe mit sich bringen, ausgleichen und gleichzeitig helfen, den Gesamtwassergehalt zu minimieren, so dass das Bindemittel seine maximale Leistungsfähigkeit erzielt.
Fließmittel sind aktuell die wichtigsten Zusatzmittel für Beton. Sie reduzieren den Wasserbedarf und ermöglichen, Zement im Beton effizienter auszunutzen. Darüber hinaus sind Stabilisierer wichtig zur Erhöhung der Robustheit, insbesondere im Hinblick auf die bautechnischen Herausforderungen der Zukunft – vom Pumpen über weite Distanzen, dem Spritzen, dem Betonieren bei extremen Klimabedingungen bis hin zum 3D-Druck.

1.3. Lücken weltweiter Versorgungsketten und mögliche Lösungsmöglichkeiten

Wesentliche historische Entwicklungen im Bereich Zement und Beton fanden zu großen Teilen in den industrialisierten Ländern der nördlichen Halbkugel statt die auch die ersten Länder mit einer bautechnischen Verwertung des Konstruktionsbaustoffs waren [2]. Deshalb basieren die etablierten betontechnologischen Konzepte größtenteils auf Rohstoffen, die in diesen Ländern verfügbar sind. Für Massenbeton haben sich unter anderem Flugaschen und Hüttensande als Zementersatz oder Betonzusatzstoff durchgesetzt. Im

Bereich der Bauchemie sind Naphtha-basierte Zusatzmittel seit mehreren Jahrzehnten Stand der Technik.
Im weltweiten Maßstab wird oft übersehen, dass viele Regionen der Südhalbkugel nicht ohne Weiteres Zugriff auf diese Rohstoffe haben, da dort z.B. keine Eisenerzgewinnung stattfindet, keine Steinkohle vorkommt und die Kapazität der bauchemischen Industrie gering ist. So gesehen ist die Verwendung von Flugaschen, Hüttensanden oder bauchemischen Produkten aufgrund der langen Transportwege ökologisch fragwürdig und ökonomisch nicht sinnvoll [3].
Dennoch ist aufgrund des wachsenden Bedarfs an Infrastruktur und Wohnraum das Bauen mit Beton derzeit alternativlos, weswegen es erforderlich wird, lokale Ersatzstoffe für diese etablierten Rohstoffe zu finden, die dabei unterstützen, das Klima zu schonen, kostengünstig zu produzieren und die Wertschöpfung in die Region zu bringen, in der gebaut wird.

1.4. Lösungsmöglichkeiten auf der südlichen Halbkugel

Eine Option zum nachhaltigen Bauen mit Beton mit globaler Bedeutung ist die Verwendung von kalzinierten Tonen, die regional in großen Mengen verfügbar sind [4, 5]. Weitere Substitute für nachhaltigere Bindemitteltechnologien im großen Maßstab wurden auch kürzlich in einem UNEP-Bericht vorgestellt und diskutiert [1]. In diesem Zusammenhang wird auch dargestellt wie wichtig die Verwendung von bauchemischen Zusatzmitteln für das nachhaltige Bauen ist.
Neben den genannten globalen Ansätzen gibt es weitere Strategien zum nachhaltigen Bauen, die je nach regionalen Rahmenbedingungen von großer Bedeutung sein können. 60% der weltweiten ungenutzten landwirtschaftlichen Flächen liegen in Afrika, weitere 30% in Südamerika, während der gesamte Rest der Welt nur noch 10% aufweist [6]. Landwirtschaft ist insofern ein immens wichtiger Wirtschaftszweig in Südamerika und Afrika mit stark wachsendem Potential.
Folglich könnten in Ländern mit großer landwirtschaftlicher Produktion die daraus verbleibenden Reststoffe mit großem Potential in den Betonbau eingebracht werden:

- Polysaccharide können hervorragende Grundstoffe für leistungsverbessernde Zusatzmittel für Beton bilden. Hierdurch kann die erforderliche Menge an Zement im Beton effektiv eingespart werden [7-11].
- Viele Aschen von pflanzlichen Reststoffen weisen bei geeigneter Aufbereitung puzzolanische oder zementäre Eigenschaften auf, wodurch bei der Herstellung von Zement signifikante Mengen an Portlandzementklinker ersetzt und somit eingespart werden können. [12-16]
- Zuletzt können pflanzliche Komponenten als Zuschlagstoffe oder Fasern eingesetzt werden, um bauphysikalische Eigenschaften oder die duktilen Eigenschaften zu verbessern. [17-19]

1.5. Erfordernis lokaler und nachhaltiger Zusatzmittellösungen

Zukünftige, nachhaltigere Bindemittelsysteme und die Umsetzung betontechnologischer Hochleistungsanwendungen erfordern zwangsläufig bauchemische Produkte. Da diese derzeit in vielen Regionen der Südhalbkugel nur über aufwendige globale Transportwege verfügbar gemacht werden können, müssen lokale Lösungen gefunden werden. Einige dieser Alternativen werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt und deren Potentiale im Hinblick auf leistungsfähige Betone betrachtet.

2. Versuchsdurchführung/ Experimental program
2.1. Ausgangsmaterial

Für die Versuche wurde ein handelsüblicher Portlandzement (CEM I 42,5 R) verwendet. Die Akaziengummis entstammen der Karroo-Halbwüste in Südafrika bzw. dem Sudan. Das südafrikanische Gummi weist eine dunkelbräunliche Farbe auf und enthält viele pflanzliche Reststoffe. Das Gummi aus dem Sudan ist orangefarben und transparent. Es enthält keinerlei Pflanzenreste. Die Akaziengummis sind leicht kaltwasserlöslich. Sie-wurden zunächst in Leitungswasser bei Raumtemperatur gelöst. Danach wurden Fremdstoffe mit einem groben Sieb herausgefiltert und abschließend wurde die verbliebene Suspension getrocknet. Dieses Material wurde anschließend im Mörser fein vermahlen. Das Gummi der Pflanze Triumfetta Pendrata A. Rich ist ebenfalls leicht wasserlöslich. Das Gummi wurde zunächst in Leitungswasser von der Rinde gelöst, im Anschluss über ein grobes Sieb von großen Verunreinigungen, getrocknet und im Mörser vermahlen.
Die Cassavastärke wurde in auf 70 °C erhitztem Leitungswasser gelöst. Auch hier wurde der dabei entstehende Stärkebrei zunächst durch ein grobes Sieb gegeben und im Anschluss getrocknet und vermahlen.

2.2. Versuchsprogramm

Rheologische Eigenschaften wurden mit einem Couette-Rheometer (Schleibinger Viskomat NT) durchgeführt.
Für die Analyse der Zugabemengen unterschiedlicher Polysaccharide wurde ein Zementleimpaddel verwendet, welches sicherstellen konnte, dass das untersuchte Material während der Messung nicht entmischte. Nach 8 Minuten wurde alle 4 Minuten zusätzliches Zusatzmittel hinzudosiert und das sich einstellende Drehmoment beobachtet. Die Drehzahl von 240 rpm gewährleistete eine gute und schnelle Durchmischung. Da die Messung bei konstantem Drehmoment keine Rückschlüsse über die Anteile aus Fließgrenze und plastischer Viskosität auf die Scherspannung liefert, wurde zu Beginn der Messung, also zusatzmittelfrei, zunächst für 4 Minuten bei 240 rpm und im Anschluss von 4-8 Minuten bei 120 rpm gemessen. Hierdurch ergaben sich zu zwei Schergeschwindigkeiten die zugehörigen Scherspannungen. Unter der Annahme, dass die Materialien Bingham-Verhalten aufweisen können hierdurch qualitativ Rückschlüsse auf die Fließgrenze (Achsenabschnitt) und die plastische Viskosität (Steigung) getroffen werden. Ein solch zweistufiges Profil wurde für die letzte Zugabemenge bei 32 Minuten wiederholt, so dass die Änderung infolge der Zusatzmittelmenge beobachtet werden konnte. Insgesamt dauerte das Messprofil 40 Minuten. In Vorabuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass das gemessene Drehmoment für reinen Zementleim ohne Zusatzmittel über diesen Zeitraum konstant war. Das Messprofil wird in Abb. 1 dargestellt.
Für weitere Messungen wurde eine Doppelspalt-Korbmesszelle verwendet. Hierbei wurden insgesamt drei Messrampen über einen Zeitraum von 70 Minuten gefahren. Die Aufwärtsrampe erfolge in 1 Minute. Im Anschluss wurde für 10 Minuten ein Plateau gehalten bevor die Abwärtsrampe über den Zeitraum von 5 Minuten erfolgte. Im Anschluss an das Rampenprofil wurde das Rheometer für 10 Minuten angehalten. Das Profil ist Abb. 2 zu entnehmen.

2.1. Ausgangsmischungen
Die Grundrezeptur für alle Versuche enthielt 600 g Zement und 282 g Wasser. Hierdurch ergibt sich eine Feststoffvolumenfraktion von 0,4. Die Mischung erreicht ohne Zugabe von Zusatzmitteln ein Drehmoment von ca. 75 Nmm, so dass verflüssigende und ansteifende Mischungen gut gemessen werden konnten.

Die Zusatzmitteldosierungen erfolgten derart, dass idealerweise am Ende der Zusatzmittelzugabe ein weitgehend horizontaler Kurvenverlauf beobachtet werden konnte.

Abb.1: Messprofil für Messungen des Einflusses der Zugabemenge von Polymeren.

Abb.2: Messprofil für Messungen mit der Doppelspaltzelle.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Akaziengummi als Stabilisierer und Verflüssiger

Studien von Mbugua konnten zeigen, dass Akaziengummis aus der Karroo-Halbwüste verflüssigende Eigenschaften haben können [20-22]. Dieses Ergebnis konnte nach

Abb. 3. im Vergleich zu einem kommerziellen PCE-Fließmittel für den Transportbetonbereich bzw. den Fertigteilbereich und einem kommerziellen Ligninsulfonat bestätigt werden. Beide Akaziengummis führen bei niedrigen Dosierungen zunächst zum Ansteifen. Erst bei weiterer Dosierung kann ein verflüssigender Effekt beobachtet werden. Dieses Verhalten ist für das Akziengummi aus dem Sudan deutlich stärker ausgeprägt, während der ansteifende Effekt für das südafrikanische Gummi deutlich stärker ausgeprägt ist. Das Gummi aus dem Sudan weist bei etwas höherer Dosierung eine ähnlich starke Verflüssigung auf wie das Fließmittel für den Fertigteilbereich. Das Gummi aus Südafrika verhält sich nach dem Ansteifen ähnlich wie das Transportbetonfließmittel und das Ligninsulfonat.
Die unterschiedlichen ansteifenden und verflüssigenden Effekte der Akaziengummis sind mutmaßlich auf deren unterschiedliche Zusammensetzung zurückzuführen. Üblicherweise enthalten die Akziengummis der im Sudan vorkommenden Akazienart Acacia senegal deutlich höhere Anteile an Glucuronsäuren als die Gummis der Art Acacia karroo, wodurch diese eine deutlich höhere Ladungsmenge für die Adsorption an Zementoberflächen und Hydratationsphasen enthalten.

Abb.3: Gemessene Drehmomente in Abhängigkeit der Zusatzmittelzugabe.

Dennoch ist der Verflüssigungseffekt von Akaziengummis nicht mit dem von PCE-Fließmitteln zu vergleichen. Praxisversuche konnten zeigen, dass Akaziengummis bei hohen Feststoffgehalten im Gegensatz zu PCE keinerlei Verflüssigung hervorrufen können. Offenbar benötigen die Gummis ein Mindestwasservolumen um zu verflüssigen. Allerdings kann die Verflüssigungswirkung bei höheren Wassergehalten unkontrollierbar stark werden. Abb. 4 zeigt den Effekt von PCE und Akaziengummi bei Wasserzementwerten von 0,3 und 0,4. Während das PCE bei einem Wasserzementwert von 0,3 bei gleichem Polymergehalt eine gute Verflüssigung zeigt, kann keinerlei verflüssigender Effekt durch Akaziengummi beobachtet werden. Bei einem Wasserzementwert von 0,4 führt die Zugabe von Akaziengummi allerdings zu deutlich stärker ausgeprägtem Entmischen als PCE.

Folglich können Akaziengummis je nach Dosiermenge als Stabilisierer oder als Verflüssiger eingesetzt werden. In vielen Regionen, in denen Akaziengummis vorkommen, werden diese kaum genutzt. Die Gewinnung und Aufbereitung ist im Vergleich zu marktüblichen Produkten kostengünstig und erfordert geringen technischen Aufwand. Allerdings ist der Einfluss auf die Rheologie sehr komplex und nicht mit herkömmlichen PCEs zu vergleichen. Weitere Studien müssen zeigen, welche genauen Verflüssigungsmechanismen zum Tragen kommen und inwieweit der Verflüssigungseffekt robuster für die praktische Anwendung gestaltet werden kann.

0.35% PCE (Feststoff)

0.35% Akaziengummi (Feststoff)

w/c = 0.3

w/c = 0.4

Abb.4: Setzfließmaße mit PCE und Akaziengummi bei unterschiedlichen Wasserzementwerten.

3.2. Cassavastärke als Stabilisierer oder Verflüssiger

Maniok (Manihot esculenta) ist eine Nutzpflanze der südlichen Halbkugel, deren Wurzel je nach Region Cassava, Madioca oder Yuca genannt wird. Frühere Untersuchungen konnten zeigen, dass deren Schalenaschen sich als puzzolanischer Zementersatz eignet [7, 12, 13]. Die Stärke der Cassava besteht ähnlich wie bei der Kartoffel zu ca. 80% aus Amylopektin und zu 20% aus Amylose. Kartoffelstärken werden aktuell bereits betontechnologisch eingesetzt [23-25]. Sie sind vielseitig modifizierbar und können im Beton je nachdem sowohl verdickend als auch verflüssigend wirken [8, 26-28].

Abb. 5 zeigt den Einfluss der nicht modifizierten Cassavastärke im Vergleich zu einer kommerziell verfügbaren hydroxypropylierten Kartoffelstärke. Während die Kartoffelstärke mit zunehmender Dosiermenge zu höheren Drehmomenten führt, ist für die Cassavastärke bei kleineren Mengen kaum ein Effekt sichtbar, während bei höheren Dosiermengen sogar eine verflüssigende Wirkung erkennbar ist.

Abb.5: Einfluss der Dosiermenge unterschiedlicher Stärken auf die rheologischen Eigenschaften von Zementleimen.

Abb.6: Vereinfachte lineare Drehmomentverläufe in Abhängigkeit der Umdrehungsgeschwindigkeit.

Um besser einschätzen zu können, welche rheologischen Kennwerte hierbei im Wesentlichen modifiziert werden, werden in Abb. 6 die linear vereinfachten Kurven der Drehmomente bei unterschiedlichen Drehgeschwindigkeiten dargestellt. Bei Einsatz der Kartoffelstärke wird der Achsenabschnitt kaum beeinflusst, aber die Kurve steigt deutlich stärker als die Kontrollkurve, was darauf schließen lässt, dass die Kartoffelstärke hauptsächlich die plastische Viskosität erhöht, ohne nennenswerten Einfluss auf die Fließgrenze zu nehmen. Bei der Cassavastärke ergibt sich eine nahezu parallele Verschiebung der

Kurve. Folglich beeinflusst die vorliegende Cassavastärke die Fließgrenze sehr stark, während die plastische Viskosität kaum verändert wird.
Allerdings muss angemerkt werden, dass rheologische Einflüsse von Stärkesystemen komplex sind und durch vielfältige Mischungseinflüsse als auch durch deren Modifizierung stark beeinflusst werden [8, 29-31]. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der Cassava- und der Kartoffelstärke, ist allerdings davon auszugehen, dass die Anwendungspotentiale gleichermaßen groß sind.

3.3. Rindengummi der Triumfetta Pendrata A. Rich als Stabilisierer und Thixotropiermittel

Das Rindengummi der Pflanze Triumfetta pendrata A. Rich dient der Pflanze als natürlicher Insektenschutz. In Kamerun wird das nahrhafte Gummi verwendet, um einem lokales Gericht mit dem Namen Nkui seine charakteristische kohäsive Konsistenz zu geben. Im Zusammenhang mit industriellen Fertigungsprozessen gewinnen Polymere, die die thixotropen Eigenschaften von Beton besser steuern können, zunehmend an Bedeutung. Das Rindengummi der Triumfetta pendrata A. Rich weist hierfür möglicherweise hohes Potential auf.
Vorangegangene Studien konnten zeigen, dass durch den Einsatz des Gummis stark entmischende zementäre Systeme erfolgreich stabilisiert werden konnten [32, 33]. Allerdings wirkt das Gummi gerade in Gegenwart von einigen verflüssigenden Polymeren sehr stark stabilisierend, wobei gleichzeitig die thixotropen Eigenschaften signifikant modifiziert werden. Zementleime in Gegenwart spezieller Verflüssiger und dem Rindengummi verändern stark verflüssigende Zementleime innerhalb weniger Minuten zu Systemen mit feststoffähnlichen Eigenschaften. Der strukturbildende Effekt ist vollständig reversibel und folglich auf die Gegenwart der Polymere und nicht auf ein beschleunigtes Abbinden des Zements zurückzuführen. Folglich können hierdurch möglicherweise Fertigungsprozesse beschleunigt werden, ohne dass die Abbindereaktion des Zementes manipuliert werden muss, was üblicherweise mit reduzierten Endfestigkeiten einhergeht.
Abb. 7 zeigt die Hysteresekurven der Rampenprofile, die in Abb. 2 dargestellt werden, bei Wasserzementwerten von 0,3, einer Dosiermenge des Rindengummis von 0,08% bezogen auf Zement sowie einer Verflüssigerdosierung von 0,35% Feststoff bezogen auf den Zement. Der stark thixotropierende Effekt wird an der signifikanten Hysterese der ersten Rampenmessung deutlich. Die Scherspannung halbiert sich während der Plateauphase nahezu. Für die Rampen 2 und 3 nimmt die Hysterese zwar ab, was darauf hindeutet, dass der starke Einfluss auf die Thixotropie mit erneuter Scherbelastung abnimmt. Dennoch ist auch bei Rampe 3 noch eine deutliche Hysterese zu erkennen.
Das Gummi der Pflanzenart Triumfetta pendrata A. Rich kann also als vielgestaltiger Rheologiemodifizierer eingesetzt werden. Die genaue Wirkungsweise muss weiter untersucht werden. Insbesondere in Synergie mit verflüssigenden Rheologiemodifizierern können vielversprechende Einsatzgebiete gerade im Bereich der industriellen Großfertigung eröffnet werden.

Abb.7: Hysteresekurven der Messrampen von Zementleimen mit verflüssigenden Polymeren und dem Gummi der Triumfetta pendrata A. Rich.

4. Neue lokale Wertschöpfungsketten: Fallbeispiel Cassava

Das Bauen mit Beton kommt immer auch den lokalen Marktteilnehmern zugute. Deshalb kann die Verwendung von pflanzlichen Rohstoffen als Betonzusatzmittel immer auch regionale Wertschöpfungsketten generieren. Ein gutes Beispiel für neue lokale Wertschöpfung auf Basis von Reststoffen ist die Nutzbarmachung von Cassavaabfällen.

Cassava ist eine Nutzpflanze, die ca. 500 Millionen Menschen auf der südlichen Halbkugel ernährt. Die Pflanze ist anspruchslos und benötigt wenig Wasser. Nach Reis und Mais ist Cassava die drittwichtigste Stärkeressource der Erde. In Afrika ist Cassava eine der wichtigsten Nutzpflanzen deren Produktionsmengen und Konsum kontinuierlich steigen. Nigeria produziert 20% des Weltmarktes und 35% des gesamten afrikanischen Aufkommens. In 2014 lagen die Produktionsmengen in Afrika bei 145 Mt und die wachsenden Produktionsmengen korrelieren mit dem Bevölkerungswachstum. Während Nigeria das wichtigste Produktionsland weltweit ist, weisen Sierra Leone und Ghana die höchsten pro-Kopf-Produktionsmengen auf. Die Pflanze ist allerdings auch auf anderen Kontinenten von großer Bedeutung. Südamerika produziert deutlich mehr Cassava als zur Deckung des Nahrungsmittelbedarfs erforderlich ist, was die Pflanze insbesondere für den technischen Nutzen interessant macht. Thailand ist weltgrößter Exporteur von Cassava.

In Afrika wird der größte Teil der Produktion für Nahrungsmittel verwendet. Die sehr stabilen Schalen der Wurzel eignen sich nicht als Futterstoff für Nutztiere, weswegen sie entweder verbrannt oder üblicherweise deponiert werden. Allerdings haften den Schalen üblicherweise noch große Mengen an Stärke an, weswegen gerade das Ablagern aufgrund dieser organischen Restanteile große umwelttechnische Probleme in Verbindung mit dem tropischen Klima bereitet.

Insofern könnte eine sinnvolle Verwertung der Schalenreste zur Herstellung biobasierter Betonkomponenten führen, die gleichzeitig den lokalen Marktteilnehmern helfen, neue Wertschöpfungsketten zu generieren und Haldenraum zu sparen:

1. Zunächst können die verbliebenen Stärkeanteile der Schalen durch einen einfachen Prozess ohne großen Aufwand extrahiert werden. Die Stärken können wie in Abb. 5 und Abb. 6 dargestellt als Verflüssiger oder Stabilisierer eingesetzt werden, wodurch betontechnologische Eigenschaften verbessert werden können.
2. Nach der Stärkegewinnung verbleiben noch organische Komponenten in der Restschale. Somit können die Schalen im Weiteren als Brennstoff verwendet werden. Denkbar ist beispielsweise eine lokale Ziegelproduktion, wodurch ein weiterer Nutzen für die Baustoffindustrie generiert werden kann.
3. Erfolgt die Verbrennung der Schalen bei geeigneten Temperaturen in einem geführtem Ofenprozess, so weisen die Aschen puzzolanische Eigenschaften auf; wodurch ohne Leistungsverlust Portlandzement bei der Betonherstellung eingespart werden kann, was sowohl zu CO_2-Einsparungen führt als auch zur Stärkung der lokalen Märkte, in denen Zement kostenintensiv ist [17, 33].

Folglich können aus aktuell ungenutzten und sogar umwelttechnisch problematischen Materialien bis dato unbekannte Wertschöpfungsketten für lokale Marktteilnehmer generiert werden, bei denen in der Folge nachhaltigere und kostengünstigere Betone produziert werden können.

4. Zusammenfassung

Aufgrund des wachsenden globalen Bedarfs an Zement und Beton werden zukünftig neuartige und aktuell noch wenig bekannte Lösungen in den Fokus rücken. Zwangläufig spielen bauchemische Zusatzmittel in allen zukünftigen Entwicklungen eine besondere Rolle, da sie helfen neuartige Bindemittel besser verarbeitbar zu machen und die Verarbeitbarkeit des Beton maßgeschneidert an die Rahmenbedingungen anzupassen.
Dabei werden Polysaccharide zunehmend wichtiger, da sie global verfügbar sind, kostengünstig und teilweise mit sehr geringem Aufwand gewonnen werden können. Darüber hinaus basieren sie auf nachwachsenden Rohstoffen.
Es wurde gezeigt, dass Akaziengummis hervorragende Verflüssigungseigenschaften aufweisen, was auch die Cassavastärke leisten kann. Allerdings ist Cassavastärke durch Modifikationsmöglichkeiten sehr vielseitig in verschiedenen Zusatzmitteln einsetzbar. Das Gummi der Triumfetta pendrata A.Rich eignet sich einerseits als Stabilisierer, andererseits kann es in Kombination mit geeigneten Verflüssigern ebenfalls die thixotropen Eigenschaften des Betons deutlich verbessern.
Demnach lassen sich Polysaccharide sehr gut für betontechnologische Anwendungen einsetzen. Allerdings sind Polysaccharide aufgrund ihrer Vielseitigkeit auch komplexer in der Anwendung, so dass die zukünftigen Forschungsaktivitäten noch stärker auf die spezifische Wirkungsweise der Stoffe sowie auf Wechselwirkungen zwischen Polymeren und Bindemitteln und deren tatsächliche Relevanz im Beton fokussiert werden muss.

Literatur

[1] K. Scrivener, V. M. John, and E. M. Gartner, "Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO_2 cement-based materials industry," United Nations Environment Programme, Paris, 2017 (Revised edition).

[2] W. Schmidt, A. Radlińska, C. Nmai, A. Buregyeya, W. L. Lai, and S. Kou, "Why does Africa need African concrete? An observation of concrete in Europe, America, and Asia – and conclusions for Africa," in *International Conference on Advances in Cement and Concrete Technology in Africa*, Johannesburg, South Africa, 2013, pp. 1139-1148: BAM.

[3] W. Schmidt, "Potentials for sustainable cement and concrete technologies - Comparison between Africa and Europe," in *Proceedings of the 1st International Conference on Construction Materials for a Sustainable Future*, Zagreb, Croatia, pp. 829-835.

[4] R. Fernandez, F. Martirena, and K. L. Scrivener, "The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite," (in English), *Cement and Concrete Research,* vol. 41, no. 1, pp. 113-122, Jan 2011.

[5] F. Avet, R. Snellings, A. Alujas, M. Ben Haha, and K. Scrivener, "Investigation of the reactivity of various grades of kaolinitic calcined clays used as partial clinker substitute," in *Advances in Cement and Concrete Technology in Africa*, Dar es Salaam, Tanzania, 2016, pp. 137-142: BAM.

[6] A. Perry, *The Rift: A New Africa Breaks Free*. Little, Brown and Company 2015.

[7] W. Schmidt, I. L. Tchetgnia Ngassam, R. Mbugua, and K. A. Olonade, "Natural rheology modifying admixtures for concrete," in *Tagungsband zum 26. Workshop und Kolloquium "Rheologische Messungen an Baustoffen"*, M. Greim, W. Kusterle, and O. Teubert, Eds. Hamburg: tredition GmbH, 2017, pp. 75-87.

[8] W. Schmidt, H. J. H. Brouwers, H.-C. Kühne, and B. Meng, "Interactions of polysaccharide stabilising agents with early cement hydration without and in the presence of superplasticizers," *Construction and Building Materials,* vol. 139, pp. 584-593, 2017.

[9] A. Govin, M.-C. Bartholin, B. Biasotti, M. Giudici, V. Langella, and P. Grosseau, "Modification of water retention and rheological properties of fresh state cement-based mortars by guar gum derivatives," *Construction and Building Materials,* vol. 122, pp. 772-780, 2016.

[10] L. Patural, A. Govin, B. Ruot, O. Devès, and P. Grosseau, "Influence of Cellulose Ether Particle Size on Water Retention of Freshly-Mixed Mortars," in *9th ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete - Proceedings*, Seville, Spain, 2009, pp. 261–271.

[11] W. Schmidt, N. S. Msinjili, H. C. Uzoegbo, and J. K. Makunza, "Admixture Concepts for the Sub-Saharan African Environment with Indigenous Raw Materials," in *SP-302 Eleventh International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, V. M. Malhotra, Ed., 2015, pp. 491-505.

[12] K. A. Olonade, "Cassava Peel Ash: An Emerging Pozzolanic Material," in *1st Symposium on Knowledge Exchange for Young Scientists (KEYS) - Sub-Saharan African Standards for Cement and Concrete Research and Raw Materials, Quality Control and Maintenance of Cementitious Products*, Dar es Salaam, Tanzania, 2015, pp. 77-81: BAM.

[13] M. A. Salau and K. A. Olonade, "Pozzolanic Potentials of Cassava Peel Ash," *Journal of Engineering Research,* vol. 16, no. 1, pp. 10-21, 2011.

[14] N. S. Msinjili, W. Schmidt, A. Rogge, and H. C. Kühne, "Optimising available resources for production of good concrete properties," in *Advances in Cement and Concrete Technology in Africa*, Dar es Salaam, Tanzania, 2016, pp. 323-332: BAM.

[15] G. C. Cordeiro, R. D. Toledo Filho, L. M. Tavares, and E. M. R. Fairbairn, "Experimental characterization of binary and ternary blended-cement concretes containing ultrafine residual rice husk and sugar cane bagasse ashes," *Construction and Building Materials,* vol. 29, pp. 641-646, 2012.

[16] P. G. L. Padua, C. A. Souza, and M. T. P. Aguilar, "Physical-Chemical Characteristics of Cane Bagasse Ashes used in the manufacturing of concretes," in *13th International Congress on the Chemistry of Cement*, Madrid, Spain, 2011.

[17] W. Schmidt, N. S. Msinjili, and H.-C. Kühne, "Materials and technology solutions to tackle the challenges in daily concrete construction for housing and infrastructure in sub-Saharan Africa," *African Journal of Science, Technology, Innovation and Development,* pp. 1-15, 2018.

[18] W. Schmidt, N. S. Msinjili, S. Pirskawetz, and H. C. Kühne, "Efficiency of high performance concrete types incorporating bio-materials like rice husk ashes, cassava starch, lignosulfonate, and sisal fibres," in *First International Conference on Bio-based Building Materials*, Clermont-Ferrand, France, 2015, vol. 208-2014: RILEM.

[19] R. D. Toledo, K. Scrivener, G. L. England, and K. Ghavami, "Durability of alkali-sensitive sisal and coconut fibres in cement mortar composites," (in English), *Cement & Concrete Composites,* vol. 22, no. 2, pp. 127-143, Apr 2000.

[20] R. Mbugua, S. Ramadhan, and J. Ndambuki, "Durability and strength performance of concrete with gum acacia Karoo as bio admixture cured at different temperatures," in *KEYS Knowledge Exhcange for Young Scientists: Valorisation of Industrial By-products*

for Sustainable Cement and Concrete Construction – Improvement of Solid Waste Management, N. S. Msinjili and W. Schmidt, Eds. Accra, Ghana: BAM, 2016, pp. 89-93.

[21] R. Mbugua, R. Salim, and J. Ndambuki, "Effect of Gum Arabic karroo as a Water-Reducing Admixture in Concrete," (in English), *Materials,* vol. 9, no. 2, Feb 2016.

[22] R. Mbugua, R. Salim, and J. Ndambuki, "Utilisation of Gum Acacia Karoo as Set-retarding Water-reducing Admixture in Cement Mortar and Concrete at Optimum Dosage," in *1st Symposium on Knowledge Exchange for Young Scientists (KEYS) - Sub-Saharan African Standards for Cement and Concrete Research and Raw Materials, Quality Control and Maintenance of Cementitious Products*, Dar es Salaam, Tanzania, 2015, pp. 97-101: BAM.

[23] H. Simonides and J. Terpstra, "Use of innovative starch ethers for paving blocks and other concrete products," *Concrete Plant + Precast Technology,* no. 09, pp. 38-45, 2007.

[24] J. Terpstra, "Stabilizing low-viscous self-compacting concrete " in *2nd North American Conference on the Design and Use of Self-Consolidating Concrete (SCC) and 4th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete*, Chicago, 2005, vol. 1, pp. 47-53: Hanley Wood, LLC.

[25] W. Schmidt, H. J. H. Brouwers, H. C. Kuehne, and B. Meng, "Influence of Environmental Temperatures on the Performance of Polymeric Stabilising Agent in Fresh Cementitious Materials," (in English), *Polymers in Concrete,* vol. 466, pp. 97-104, 2011.

[26] W. Schmidt, "Mode of operation of polysaccharide stabilising agent in cement based systems and interactions with superplasticisers," in *First International Conference on Bio-based Building Materials*, Clermont-Ferrand, France, 2015, vol. 100-106: RILEM.

[27] W. Schmidt, M. Sonebi, H. J. H. Brouwers, H.-C. Kühne, and B. Meng, "Rheology modifying admixtures: The key to innovation in concrete technology - a general overview and implications for Africa," *Chemistry and Materials Research,* vol. 5, pp. 115-120, 2013.

[28] E. Vasiliou, W. Schmidt, M. Stefanidou, H.-C. Kühne, and A. Rogge, "Effectiveness of starch ethers as rheology modifying admixtures for cement based systems," in *RILEM Proceedings PRO 119*, Paris, France, pp. 81-85: RILEM S.A.R.L.

[29] J. Stroh, M.-C. Schlegel, W. Schmidt, T. Y. Nguyen, B. Meng, and F. Emmerling, "Time-resolved in situ investigation of Portland cement hydration influenced by chemical admixtures," *Construction and Building Materials,* no. 106, pp. 18-26, 2016.

[30] W. Schmidt, H. J. H. Brouwers, H.-C. Kühne, and B. Meng, "The working mechanism of starch and diutan gum in cementitious and limestone dispersions in presence of polycarboxylate ether superplasticizers," *Applied Rheology,* vol. 23, no. 5, p. 12, 2013.

[31] W. Schmidt, S. Peters, and H.-C. Kühne, "Effects of Particle Volume Fraction and Size on Polysaccharide Stabilizing Agents," in *SP-302 Eleventh International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, V. M. Malhotra, Ed., 2015, pp. 39-52.

[32] I. L. Tchetgnia Ngassam, "Potential admixture for concrete technology made from the sap of triumfetta pendrata A. Rich," in *KEYS: Knowledge Exchange for Young Scientists - Applicable Cement and Concrete Technology for sub-Saharan Africa, International Cooperation, Innovation, Research and Capacity Building* Johannesburg, South Africa, 2017, vol. 3: BAM.

[33] W. Schmidt, I. N. Tchetgnia Ngassam, R. Mbugua, and K. A. Olonade, "Natural rheology modifying admixtures for concrete," in *Rheologische Messungen an Baustoffen 2017*, W. K. Markus Greim, Ed.: tredition GmbH, 2017, pp. 75-87.

Ansprechpartner:

Dr. Dipl.-Ing. Wolfram Schmidt wolfram.schmidt@bam.der.de
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), FB 7.4
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Schneider, J., Partschefeld, S., Osburg, A.

Einfluss von verflüssigenden Zusatzmitteln auf die Rheologie und die mechanischen Eigenschaften von Metakaolin—basierten Geopolymeren

1. Einleitung

Der Begriff Geopolymer bezeichnet eine Stoffgruppe, deren vorherrschendes Strukturmerkmal ein zeolitartiges Netzwerk aus Al-O und Si-O-Polyedern ist, das durch eine Polykondensation infolge einer sauren bzw. alkalischen Anregung entstanden ist. Die Ausgangsstoffe für ein Geopolymer sind in der Regel amorphe bzw. kryptokristalline Alumosilikate, wie kalzinierte Tone, Flugaschen oder Hüttensande. Durch eine saure bzw. alkalische Aktivierung gehen Aluminium- und Siliciumkomplexe unter Bildung kondensationsionsfähiger OH-Gruppen in Lösung. Die Strukturbildung erfolgt durch eine Polykondensation der Komplexe, die sowohl monomeren als auch oligomeren Charakter haben können. [1] Die Ausgangsstoffe werden bei deutlich niedrigeren Temperaturen hergestellt als gewöhnliche Portlandzemente. Darum werden Geopolymere im Sinne der Reduktion der CO_2-Emissionen als mögliche Alternative zu Zementen gesehen. Das trifft für die festen Ausgangsstoffe durchaus zu, wird aber im Hinblick auf die Aktivatorlösung, die sowohl rohstoffseitig (raw material CO_2) als auch energieseitig (fuel derived CO_2) hohe CO_2-Emissionen aufweist, kritisch bewertet. [2] Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Portlandzementen weisen die Ausgangsstoffe, insbesondere die Metatone, eine große Streuung in ihrer chemischen Zusammensetzung auf, was sich auf den Reaktionsverlauf, die Phasenneubildung und letztlich auf die Festigkeit und Dauerhaftigkeit auswirkt. Darum ist die Standardisierung eine der größten Herausforderungen auf dem Gebiet der alkalisch aktivierten Binder, obwohl einige Systeme bereits kommerzialisiert wurden [3]. Eine Kommerzialisierung ist wichtig, um die Akzeptanz der Materialien am Markt zu erhöhen und die Risiken für die Anwender zu minimieren. In diesem Zusammenhang werden neben der Anwendung als Bindemittel im Beton viele weitere mögliche Einsatzfelder diskutiert [4]. Mögliche Anwendungsfelder sind monolithische keramische Bauteile, wie Ziegel [5] oder Fliesen [6], Klebstoffe für Beton und Keramik [7] sowie Bindemittel für Holzwerkstoffe [8]. Die am häufigsten zum Einsatz kommenden Ausgangsstoffe für Geopolymere sind Flugaschen, Hüttensande und Natriumhydroxid als Aktivator, denn diese Stoffe sind sehr preisgünstig. Die genannten alternativen Anwendungen erlauben jedoch den Einsatz von hochreaktiven und preisintensiveren Ausgangstoffen, wie Metakaolin (MK) und niedermoduliges Wasserglas. Mit diesen Materialien können kurze Reaktionszeiten, hohe Reaktionsumsätze und hohe Festigkeiten erzielt werden. [9] Weiterhin sind sowohl Metakaolintypen als auch K-Wassergläser weltweit kommerziell erhältlich und stabil verfügbar. Das größte Problem bei metakaolinbasierten Bindern ist der hohe Wasseranspruch aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche des Metakaolins (BET 15 - 20 m²/g). Während sich mit Flugaschen mit einer spezifischen Oberfläche von ca. 1 m²/g mit geringerem Wasseranteil verarbeitbare Leime realisieren lassen, benötigen Metakaoline große Mengen an Anmachwasser, um eine verarbeitbare Konsistenz zu erreichen. Da das Wasser im Gegensatz zu Zementen nur zu geringen Teilen in Hydratphasen eingebunden wird, verursacht eine zu große Menge an Anmachwasser Poren und Blasen im erhärteten Binder, was zu einem Abfall der Festigkeit führt. Eine Möglichkeit den Wasseranspruch zu reduzieren stellen verflüssigende Zusatzmittel dar. Für

zementäre Systeme gehören Polycarboxylatether (PCE), zum Stand der Technik. Die Wirkung von kammartig aufgebauten PCE wird durch das Eindringen der Seitenketten in die Zwischengitterschichten stark reduziert [10]. Metakaolin besitzt trotz seiner röntgenamorphen Struktur residuale Alumosilicatschichten, die ähnlich wirken können wie bei den Tonen. Die Eignung der PCE für metakaolinbasierte alkalisch aktivierte Systeme ist noch nicht umfassend untersucht. Das Ziel der Studie war es, den Einfluss verflüssigender Zusatzmittel auf die Rheologie, die Mikrostruktur und das Festigkeitsverhalten metakaolinbasierter Geopolymere zu untersuchen.

2. Versuchsdurchführung und Methoden

2.1 Charakterisierung des Ausgangsmaterials

Als Ausgangsstoffe standen ein Metakaolin, Metaver R der Firma Newchem (CH) und ein Kalium-Wasserglas, Inocot K-5710 der Firma Van Baerle (CH) zur Verfügung. In Tabelle 1 sind die chemischen Zusammensetzungen der Ausgangstoffe dargestellt. Die chemische Analyse erfolgte mittels ICP-OES (Activa-M, Horiba—Jobin Yvon, F).

Tabelle 1: Chemische Analyse Metakaolin (MK) und des K-Wasserglases (KW)

	TV	GV	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	MnO	K_2O	Na_2O	SO_3
MK	0,4	1,2	65,8	21,2	4,3	2,2	0,5	0,8	0,01	0,49	0,16	0,1
KW		52,5	19,5							27,7	0,3	

TV: Trockenverlust, GV: Glühverlust

Ausgehend von der chemischen Analyse wurde für das K-Wasserglas ein Wasserglasmodul von 1,1 und ein Aktivsubstanzgehalt von 47,5 % berechnet. Der Metakaolin wies erhöhte Anteile an Eisen und Calcium auf. Der hohe Anteil an SiO2 ist auf den hohen Anteil Quarzmehl zurückzuführen, das dem Rohstoff werksseitig zugegeben wurde. Das geht auch aus der Röntgenphasenanalyse hervor, die in Tabelle 2 dargestellt ist. Für die XRD-Analyse wurde den Proben 10 Ma.-% ZnO als interner Standard zugegeben. Die Messungen wurden auf einem Bragg-Brentano-Diffraktometer (3003TT, GE-Inspection, Ahrensburg, D) in einem Winkelbereich von 4-70 ° 2-Theta durchgeführt. Die quantitative Analyse erfolgte mit der Rietveld-Software Autoquan (Eigenmann, Karlsruhe, D).

Tabelle 2: Quantitative XRD-Analyse des Metakaolins

Phase (ICSD-Code)	**Anteil [M%]**	**3-fache SD**
Amorphe Phase	50,8	1,7
Quarz (34636)	44,6	1,4
Calcit (100676)	3,0	0,6
Anatas (9853)	1,6	0,4

SD: Standard Deviation

Der Metakaolin wies eine spezifische Oberfläche nach BET von 20,3 m²/g auf. Die Partikelgrößenverteilung lieferte einen d_{50}-Wert von 29 µm und einen d_{95}-Wert von 123 µm. Etwa 5 Vol.-% wurden kleiner als 1 µm bestimmt. Dabei handelt es sich

vermutlich um größere Agglomerate, da die hohe spezifische Oberfläche deutlich geringere Partikelgrößen erwarten lässt.

2.2 Zusatzmittel

Es wurden insgesamt sechs verschiedene verflüssigende Zusatzmittel verwendet, die in Tabelle 3 zusammengefasst sind. Bei den Substanzen V5 und V6 handelt es sich um in Auftragssynthese hergestellte Produkte aus der Familie der Polycarboxylatether mit unterschiedlichem Molekülaufbau und hydrodynamischem Radius (siehe [11]). Das als FBW bezeichnete „wurmartige" Molekül besitzt eine relativ geringe Seitenkettenlänge und einen hohen Polymerisationsgrad, während das mit FBS bezeichnete „kugelförmige" Molekül einen geringen Polymerisationsgrad und eine hohe Seitenkettenlänge besitzt. In Abb. 1 sind die Molekülstrukturen beider PCE schematisch dargestellt.

Tabelle 3: Verwendete verflüssigende Zusatzmittel

Bezeichnung	Chemische Basis
V1	Polycarbonsäure, Natriumsalz
V2	Polycarbonsäure, Natriumsatz
V3	Synthetischer Polyelektrolyt
V4	sulfonisierte Stärke, Natrium-neutralisiert
V5	Polycarboxylatether (FBW)
V6	Polycarboxylatether (FBS)

FBW: flexible backbone worm; FBS: flexible backbone sphere

Abb. 1: Schematische Darstellung der Molekülstrukturen der PCE-Fließmittel nach [12]

2.3 Probenherstellung

Es wurden für jede Probenserie 200 g-Ansätze für die Präparation von 12 Kleinstprismen (10 x 10 x 60 mm) realisiert. Parallel dazu wurden die rheologischen Messungen mittels Rotationsviskosimeters (DV III+, Brookfield, USA) durchgeführt.

Dabei wurden 120 g MK und 80 g Wasserglas gemischt und jeweils 0,5 Ma.-% Verflüssiger zugesetzt. Daraus ergibt sich ein Wasser/Bindemittelverhältnis von ca. 0,4. Das Quarzmehl im MK wurde in die Berechnung einbezogen. In Tabelle 4 sind die hergestellten Proben mit den dazugehörigen Zugabemengen an Zusatzmittel bezogen auf die Aktivsubstanz der Zusatzmittel und Masse an Metakaolin zusammengefasst. Bei den Proben V 02-2 und V 06-2 wurde die Zugabemenge auf 1,0 % erhöht. Die Probe P 00 ist die Referenzprobe ohne verflüssigende Zusatzmittel.

Tabelle 4: Probenbezeichnungen und Menge an Zusatzmittel

Probenbezeichnung	Zusatzmittel	Zugabemenge Zusatzmittel bezogen auf MK und Aktivsubstanz [M-%]
P 00	-	-
P 01	V1	0,50
P 02	V2	0,50
P 02-2	V2	1,00
P 03	V3	0,50
P 04	V4	0,50
P 05	V5	0,50
P 06	V6	0,50
P 06-2	V6	1,00

Die Leime wurden in einem Labormischer für 3 Minuten gemischt und unmittelbar im Anschluss in die Probenhülse des Rotationsviskosimeters gefüllt. Es wurden eine Abwärts- und eine Aufwärtskurve gefahren, jeweils von 120 s^{-1} bis 0,25 s^{-1} bzw. von 0,25 s^{-1} bis 120 s^{-1}. Jede Zwischenstufe wurde für eine Dauer von 30 s gehalten und in dieser Zeit wurden 6 Werte aufgenommen. Die thixotropen Eigenschaften der Leime wurden bestimmt, indem eine Scherbelastung von 120 s^{-1} für 2 Minuten gehalten und im Intervall von 5 Sekunden die Schubspannung aufgezeichnet wurde.
Parallel zu den rheologischen Messungen wurden die Kleinstprismenformen gefüllt und 15 Schockstöße zur Verdichtung aufgebracht. Danach wurden die Proben für 3 Stunden bei 50 °C wärmebehandelt und nach dem Abkühlen unmittelbar entschalt.

2.4 Charakterisierung der Festkörper

Die mechanische Prüfung der Prismen wurde nach einer Lagerdauer von 28 Tagen in Laboratmosphäre mit einer Universalprüfmaschine TIRAtest 28100 (TIRA, D) durchgeführt. Es wurden sowohl die Biegezugfestigkeit als auch die Druckfestigkeit der Proben ermittelt. Die auferlegten Spannungsraten betrugen 0,25 MPa/s für die Biegezugfestigkeitsprüfung bzw. 0,5 MPa/s für die Druckfestigkeitsprüfung.
An ausgewählten Proben wurde eine Porengrößenverteilung bestimmt. Dabei wurde für den Kapillarporenbereich die Quecksilberhochdruckporosimetrie (Autopor IV, Micromeritics, USA) und für den Luftporenbereich (Porenradius > 0,1 mm) die Computertomographie (phoenix nanotom m, GE, USA) mit einem speziellen Auswertemodul für Poren verwendet. Dabei wurden die Poren über eine Schwellwertanalyse sequenziert, in 100 Klassen eingeteilt und die Häufigkeit über dem Radius in einem Histogramm dargestellt.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Rheologische Eigenschaften

Für die Auswertung der Scherspannungs-Scherraten-Abhängigkeit wurden nur die Aufwärtskurven verwendet. Die Kurven für alle Proben sind in Abb. 2 dargestellt. Die Zusatzmittel zeigten im Vergleich zur Referenz unterschiedliches Verhalten. Bei der Probe P05 wurde bereits bei einer Scherrate von 10 s-1 die Maximalbelastung der Spindel erreicht. Die anderen Zusatzmittel führten im Bereich mittlerer Scherraten zu einer Reduzierung der Scherspannung. Im Bereich hoher Scherraten stieg die Scherspannung von P01 und P03 an.

Abb. 2: Scherspannung-Scherratenkurven der Leime

Abb. 3: Abhängigkeit der Scherspannung von der Scherdauer, konstante Scherrate

Die Verdopplung der Zugabemenge an Zusatzmittel führte bei P06 zu einem Anstieg der Scherspannung und bei P02 zu einer deutlichen Verbesserung der Fließfähigkeit. Alle Leime wiesen eine deutliche Thixotropie auf. Wie in Abb. 3 zu erkennen ist, beeinflussten allen Zusatzmittel die Thixotropie der Leime. P05 konnte nicht ausgewertet werden, weil das maximale Drehmoment der Spindel erreicht war. Bei P06-2 konnte nur ein geringer Effekt beobachtet werden. Ein besonders starkes zeitabhängiges Verhalten zeigte P02-2. Diese Probe zeigte nicht nur die beste Fließfähigkeit, sondern ließ sich auch am besten mit hohen Scherraten verflüssigen.

3.2 Mechanische Eigenschaften

Erwartungsgemäß streuen die Werte für die Biegezugfestigkeiten stärker als die der Druckfestigkeiten. Das hängt mit der höheren Empfindlichkeit gegenüber mikrostrukturellen Fehlern zusammen. Die höchsten Biegezugfestigkeiten zeigte die Referenzprobe. Die Probe P05 zeigte ein katastrophales Verhalten bei der Biegezugfestigkeitsprüfung.

Abb. 4: Biegezug- und Druckfestigkeiten der Geopolymerproben

Sämtliche Druckfestigkeiten lagen über 40 MPa, außer der Probe P06-2. Bemerkenswert sind die niedrigen Biegezugfestigkeiten der Proben P06 und P06-2, die mit dem PCE mit der FBS-Tertiärstruktur hergestellt wurden, denn vor allem P06 zeigte gegenüber P00 eine verflüssigende Wirkung.

3.3 Porositätsuntersuchungen

Die Porositätsuntersuchungen wurden nur an ausgewählten Proben durchgeführt. Die Hg-Hochdruckporosimetrie wurde an den Proben P00 (Referenz), P02 (Polycarbonsäure), P04 (Stärke) und P06 (PCE) durchgeführt, weil diese Proben unterschiedliche Typen von Zusatzmitteln repräsentieren. In Abb. 5 und Abb. 6 sind die

integralen und die differenziellen Porenradienverteilungen dargestellt. Der d_{50}-Wert Im Kapillarporenbereich (< 0,1 µm) wird durch die Zugabe der Zusatzmittel deutlich erhöht. Bei der Referenz liegt dieser bei ca. 8 nm. Bei P04 und P06 steigt der d_{50} auf etwa 30 nm an. Die Probe P02 weist einen d_{50}-Wert von ca. 15 nm auf.
Da die Hg-Hochdruckporosimertie den Luftporenbereich bzw. die geschlossenen Poren nicht erfasst, wurden drei Proben (P00, P02, P06) computertomographisch gescannt und die Luftporen sequenziert. In Abb. 7 ist deutlich zu erkennen, dass die Anzahl und die Größe der Poren in der Reihenfolge P00 → P02 → P06 zunehmen.

Abb. 5: Porenradienverteilungen ausgewählter Proben, integrale Darstellung

Abb. 6: Porenradienverteilungen ausgewählter Proben, differentielle Darstellung

Abb. 7: Histogramme der CT-Porengrößenanalyse

4. Diskussion

Die Wirkung der getesteten Zusatzmittel war zum Teil sehr unterschiedlich. Die besten Verflüssigungseigenschaften zeigte die Substanz V02, ein eher für die keramische Industrie entwickelter Verflüssiger mit niedriger Molmasse. Bei diesem Zusatzmittel konnte die Wirkung durch eine Erhöhung der Konzentration gesteigert werden. Darum wird es als das vielversprechendste Zusatzmittel bewertet. Die beiden PCE-Verflüssiger zeigten völlig konträres Verhalten. Das Molekül mit der FBS-Tertiärstruktur zeigt eine gute Verflüssigung des Systems. Allerdings lässt die Wirkung nach, wenn die Konzentration erhöht wird und dadurch fallen auch die mechanischen Eigenschaften ab. Das Molekül mit der FBW-Tertiärstruktur führt zu einem drastischen Ansteifen der Mischung und einem katastrophalen Abfall der mechanischen Eigenschaften. Das könnte mit der Tertiärstruktur der FBW-Moleküle zusammenhängen, bei denen die Polyethylenglykol-Seitenketten frei beweglich sind und in die residualen Zwischengitterschichten des Metakaolins eindringen können. NG und PLANK wiesen dieses Verhalten an Montmorillonit anhand von Texturpräparaten nach [10]. Dabei gehen die sterischen Effekte des PCE verloren und es wirken nur noch elektrostatische Kräfte, die aber aufgrund von Ladungsinhomogenitätn auch zu einer Heterokoagulation führen können [13]. Gute Resultate lieferte auch das Stärkefließmittel, das ebenso wie V02 und V06 einen niedrigen Polymerisationsgrad besitzt. Die PCE sogen durch eine Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers für einen erhöhten Luftporengehalt, wodurch die Festigkeiten, insbesondere

die Biegezugfestigkeiten drastisch reduziert werden. Trotz des leicht erhöhten Luftporengehalts zeigt Probe P02 vergleichbar gute Festigkeiten wie die Referenzprobe.

5. Zusammenfassung

In dieser Studie wurden die Wirkungsweisen von sechs verschiedenen Zusatzmitteln in einem Metakaolin / K-Wasserglas-System untersucht. Dabei wurden die rheologischen Eigenschaften der Leime als auch die mechanischen und mikrostrukturellen Eigenschaften der Festkörper ermittelt. Beste verflüssigende Wirkung zeigte eine Polycabonsäurezubereitung mit niedriger Molmasse. Ein starker Viskositätsanstieg war bei dem PCE mit tertiärer FBW-Struktur zu verzeichnen. Das PCE mit FBS-Struktur zeigte in geringen Konzentrationen eine verflüssigende Wirkung, die bei höheren Konzentrationen (>1 M%) verloren gingen. Die Verwendung der Polycabonsäure führte auch zu den im Vergleich zur Referenz besten mechanischen Kennwerten mit Biegezugfestigkeiten > 11 MPa und Druckfestigkeiten von 55 MPa. Das FBS-PCE-Fließmittel bewirkte eine starke Luftporenbildung und damit einen Abfall der mechanischen Eigenschaften. Das Stärkefließmittel zeigte akzeptable verflüssigende Wirkung. Es führte zu einer vergleichbar hohen Porosität wie das FBS-PCE, die Probekörper zeigten aber trotzdem gute mechanische Eigenschaften mit Biegezugfestigkeiten von > 10 MPa. In weiteren Arbeiten sollen die kolloidalen Wechselwirkungen zwischen den Zusatzmitteln und den Metakaolinpartikeln unteruntersucht werden. Weiterhin muss das konzentrationsabhängige Verhalten und die Wechselwirkung mit weiteren Zusatzmitteln wie Entschäumern untersucht werden.

Literatur

[1] Davidovits, J., *Solid phase synthesis of a mineral blockpolymer by low temperature polycondensation of aluminosilicate polymers*, in *I.U.P.A.C. International Symposium on Macromolecules. Topic III, New Polymers of high stability*. 1976: Stockholm.

[2] Gartner, E., *Industrially interesting approaches to "low-CO_2" cements.* Cement and Concrete Research, 2004. 34: p. 1489-1498.

[3] van Deventer, J.S.J., et al., *Microstructure and durability of alkali-activated materials as key parameters for standardization.* Journal of Sustainable Cement-Based Materials, 2014. 4(2): p. 116-128.

[4] Duxson, P., et al., *The role of inorganic polymer technology in the development of `green concrete'.* Cement and Concrete Research, 2007. 37(12): p. 1590-1597.

[5] Wu, H.-C. and P. Sun, *New building materials from fly ash-based lightweight norganic polymer.* Construction and Building Materials, 2007. 21: p. 211-217.

[6] Süzük, K.G., et al., *Development of alkali-activated binder for ceramic tile production.* InterCeram: International Ceramic Review, 2012. 61(6): p. 350-353.

[7] Krivenko, P.V., M.A. Mokhort, and G.V.Vozniuk. *New inorganic binders for gluing concrete, brick and ceramics*. in *Repair, rehabilitation and maintenance of concrete structures, and innovations in design and construction*. 2001.

[8] Shalbafan, A., J. Welling, and J. Hasch, *Effect of aluminosilicate powders on the applicability of innovative geopolymer binders for wood-based composites.* European Journal of Wood and Wood Products, 2017. 75(6): p. 893-902.

[9] Duxson, P.S.W.M., G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, *The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers.* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2007. 292(1-5): p. 8-20.

[10] Ng, S. and J. Plank, *Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers.* Cement and Concrete Research, 2012. 42(6): p. 847-854.

[11] Sowoidnich, T., *A Study of Retarding Effects on Cement and Tricalcium Silicate Hydration induced by Superplasticizers.* Dissertation Bauhaus-Universität Weimar, 2015.

[12] Marchon, D., et al., *Molecular design of comb-shaped polycarboxylate dispersants for environmentally friendly concrete.* Soft Matter, 2013. 9(45): p. 10719-10728.

[13] Tombácz, E. and M. Szekeres, *Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite.* Applied Clay Science, 2006. 34(1): p. 105-124.

Ansprechpartner

Dr.-Ing. Jens Schneider
Bauhaus-Universität Weimar
Finger-Institut für Baustoffkunde
Professur Bauchemie und Polymere Werkstoffe
Coudraystraße 11A
99423 Weimar

Christof Schröfl, Viktor Mechtcherine, Michaela Reichardt, Egor Secrieru

Neues zu superabsorbierenden Polymeren (SAP) in zementgebundenen Baustoffen

Zusammenfassung
Superabsorbierende Polymere (SAP) als multifunktionale Zusatzmittel in zementgebundenen Baustoffen sind seit der Überblicksdarstellung auf der 18. ibausil 2012 weiterhin Gegenstand der Forschung am Institut für Baustoffe der TU Dresden. Die Teilbereiche umfassen
- Quantifizierung SAP-inhärenter Sorptionskinetiken und Desorption in der zementgebundenen Matrix,
- Steuerung der rheologischen Eigenschaften von Frischbeton,
- Plastisches Schwinden,
- Innere Nachbehandlung und autogenes Schwinden,
- Frost-Tau- und Frost-Tausalzbeständigkeit,
- Unterstützung der Selbstheilung von Rissen.

Als Polymere fanden kovalent quervernetzte Acrylat-co-Acrylamide Verwendung. Im Vordergrund standen experimentelle Nachweise von Ideen und Konzepten sowie die Konsolidierung von Polymerstruktur/Wirkungs-Beziehungen. Neben betontechnologisch-baustofflichen Prüfverfahren wurde instrumentelle Analytik angewandt, insbesondere Neutronenradiographie. Das Zusammenspiel zwischen SAP-inhärenten Sorptionskinetiken, Hydratation des Bindemittels und externen Einflüssen auf frische, erhärtende bzw. erhärtete zementbasierte Komposite konnte weiter interpretiert und Wirkmechanismen daraus abgeleitet werden.

Einleitung
Nur wenige Wochen versetzt erschienen 2012 ein Sachstandsbericht über superabsorbierende Polymere (SAP) in zementgebundenen Baustoffen, herausgegeben durch das RILEM Technische Komitee 225-SAP /1/, und ein Beitrag zur 18. ibausil zur gleichen Thematik /2/. Zwei Jahre später bot eine Fachkonferenz in Dresden /3/ einen aktualisierten generellen Überblick und ein Aufsatz im Abschluss-Buch des DFG SPP 1182 /4/ fasste die Erkenntnisse über SAP in UHPC (Ultra-high Performance Concrete) zusammen. Es zeichneten sich einige Forschungsfelder ab, die das Verständnis von Struktur-Wirkbeziehungen und Wirkmechanismen voranbringen sollten, um SAP in der Betontechnologie als multifunktionale Zusatzmittel zielsicher anwenden zu können.

Sorptionskinetik von SAP
Die Polymerstruktur, insbesondere Art und Verhältnis der Comonomere sowie der Quervernetzungsgrad, bedingt das Aufnahme- und Speichervermögen von Zementporenlösung der SAP-Partikel. In stark anionischen SAP (quervernetzte Polyacrylate) bewirkt Calciumkomplexierung der Carboxylatgruppen nach einer anfänglich intensiven Absorption eine recht rasche Desorption. Einbau von Acrylamid als Comonomer verbessert die Flüssigkeitsretention, verlangsamt

jedoch ein wenig die Absorptionsgeschwindigkeit. Demgegenüber beeinflusst der Quervernetzungsgrad primär das Langzeit-Absorptionsniveau /5, 6/ (**Abbildungen 1** und **2**). Verschiedene Verfahren zur Messung der Ab- und Desorption von SAP wurden aus der Polymertechnologie bzw. Hygieneindustrie adaptiert. Der sog. „Teebeuteltest“ und eine drucklose Filtrationsmethode haben sich als die beiden wichtigsten etabliert /7, 8/.

Abbildung 1: Polymerzusammensetzungen kovalent quervernetzter Acrylat-co-Acrylamide SAP 1 bis SAP 9; SAP 1 sphärisch aus inverser Suspensionspolymerisation, SAP 2 bis SAP 9 unregelmäßig aus Substanzpolymerisation mit anschließender Mahlung/Siebung; adaptiert aus /6/

Abbildung 2: Absorption von extrahierter Zementporenlösung (CEM I 42,5 R, w/z = 4,3 nach 24 Stunden abfiltriert) durch SAP 1 bis 9 der **Abbildung 1**, Ergebnisse aus sog. „Teebeuteltest“ gemäß /5, 7/; adaptiert aus /6/

Über die Messung der Sorptionskinetik der Polymerproben hinausgehend wurde das Desorptionsverhalten aus gequollenen SAP in die umgebende Matrix von frischen Zement-/Bindemittelleimen mittels Neutronenradiographie quantifiziert. Ein inhärent desorbierendes SAP (kovalent quervernetztes Polyacrylat) gab auch in dieser Umgebung die gespeicherte Flüssigkeit während weniger Stunden nach dem Anmischen ab. Demgegenüber behielt ein Acrylat-co-Acrylamidhydrogel das Wasser gespeichert, bis in der Akzelerationsphase der Zementhydratation intensiver chemischer Wasserbedarf bzw. ab dem Übergang vom Suspensionszustand in die Struktur eines porösen Festkörpers physikalische Saugkräfte eine Desorption aus den Hydrogelpartikeln bewirken /9/.

Steuerung der Rheologie von frischen zementgebundenen Systemen durch SAP

Da Ab- und Desorption der SAP unmittelbar nach dem Erstkontakt der Polymere mit dem Anmachwasser einsetzen, beeinflussen sie auch die rheologischen Eigenschaften der frischen zementgebundenen Baustoffe. Üblicherweise wird der Gesamtwassergehalt in dem Maße erhöht, dass das Setzfließmaß trotz SAP-Anwesenheit gegenüber der Referenz gleich bleibt (**Abbildung 3**). Alternativ besteht die Option, den Fließmittelgehalt bei konstantem Gesamtwassergehalt zu erhöhen /10/.

Abbildung 3: Mörtel-Setzfließmaß (HÄGERMANN-Konus, ohne Schläge, DIN EN 1015-3) von Hochleistungsmörtel (CEM I 42,5 R, Silikastaub, Quarzsand, quarzitischer Kies, Polycarboxylat-Fließmittel) mit 0,3 M.-% SAP bzgl. Zement und angepassten Wassergehalten um trotz Absorption gleichbleibendes Setzfließmaß einzustellen, Interpretation als Wasser zur inneren Nachbehandlung, Messzeitpunkt 17 bis 20 Minuten nach dem Anmischen; adaptiert aus /6/

Die individuelle Sorptionscharakteristik einer SAP-Probe steuert sowohl die Fließgrenze als auch die plastische Viskosität in ihrem zeitlichen Verlauf. Effekte von Fließmitteln können auf diese Weise gezielt entweder unterstützt oder abgemindert werden. Sowohl Konsistenzhaltung oder Nachverflüssigung als auch rascheres Ansteifen sind erreichbar, je nach Verwendung eines bereits frühzeitig desorbierenden oder eines langsam absorbierenden und speicherfähigen SAP /11/. Die Trends und das Ausmaß des SAP-Einflusses verändern sich im Bereich zwischen 10 °C und 30 °C nicht, sofern die Absorption durch das Hydrogel während des Mischens abgeschlossen ist und erst anschließend die polymereigene Desorption oder längere Retention der gespeicherten Porenlösung wirksam sind /12, 13/.

Beeinflussung des plastischen Schwindens zementgebundener Systeme durch SAP

Nach dem Einbau von Frischbeton kann ein erhebliches Rissbildungspotential als Folge intensiven plastischen Schwindens auftreten, insbesondere bei Wind, Luft mit geringer relativer Feuchte und erhöhter Temperatur. Eine wesentliche Ursache ist ein rascher Aufbau des Kapillardrucks im plastisch verformbaren System. SAP verlangsamen den Aufbau dieses Kapillardrucks stark, reduzieren das Ausmaß des plastischen Schwindens und vermindern das Potential zur Rissbildung /14/. Systematische Studien zu Struktur/Wirkungsbeziehungen und zugrundeliegende Wirkmechanismen unterschiedlicher SAP bilden einen Fokus aktueller Forschungsarbeiten.

Innere Nachbehandlung durch SAP und autogenes Schwinden zementgebundener Baustoffe

Ein Schwerpunkt wissenschaftlicher Studien und anwendungsnaher Pilotprojekte in der SAP-Anwendung in Beton liegt auf der inneren Nachbehandlung, z.B. /10/. Hochleistungsbetone mit Wasser-Zementwert deutlich unter 0,4 weisen ausgeprägtes autogenes Schwinden auf, das bei Verformungsbehinderung ein erhebliches Rissbildungspotential bedingt. Äußere Nachbehandlung ist in vielen Fällen nicht wirksam, da die Bindemittelmatrix zu dicht ist, um das Nachbehandlungswasser effektiv und weit in das Innere der Bauelemente zu transportieren. Gequollene SAP-Partikel stellen über das gesamte Betonvolumen lokal verteilt Wasser über viele Stunden hinweg zur Verfügung, das nur jeweils wenige Millimeter weit in die Matrix wandern muss. Viele betontechnologische Studien sagen nichts über die eingesetzten SAP aus. Nur wenige polymer- bzw. bauchemisch orientierte Arbeiten zu systematischen Struktur/Wirkbeziehungen liegen vor, die als Basis für weitergehendes Polymerdesign dienen können, z.B. /5, 6, 15/.
Die Hydrogele sollen ihr gespeichertes Wasser genau dann und in geeignetem Umfang zur Verfügung stellen, wenn es während der Akzelerationsperiode der Zementhydratation gebraucht wird, um innere Austrocknung zu verhindern /16/. Wichtigster Parameter im Polymer ist ein passendes Comonomerverhältnis, damit die SAP-Partikel während genau dieser Phase ihr gespeichertes Wasser desorbieren. Hingegen spielen Quervernetzungsgrad und Größenverteilung der SAP untergeordnete Rollen. Vorzeitige Desorption aus den Hydrogelen kann die

mechanischen Festbetoneigenschaften stark herabsetzen und gleichzeitig das Ausmaß der Schwindreduktion vermindern /5, 6, 9, 15/.
Üblicherweise wird der Gesamtwassergehalt in der Mörtel- bzw. Betonrezeptur bei SAP-Anwesenheit gerade um so viel erhöht, dass das Setzfließmaß konstant bleibt (vgl. **Abbildung 3**). Das Zusatzwasser wird als „Wasser zur inneren Nachbehandlung" interpretiert /1, 5, 6/.

Frost-Tau- und Frost-Tausalzbeständigkeit zementgebundener Baustoffe bei Verwendung von SAP

Jedes gequollene SAP-Partikel hinterlässt nach der Desorption während der Erhärtungs- und Trocknungsphasen im Beton einen Hohlraum /17/. Analog Luftporen, die durch konventionelle Luftporenbildner in eine zementgebundene Matrix eingebracht wurden, können diese SAP-bedingten Poren die Frost-Tau- sowie Frost-Tausalzbeständigkeit erhöhen. Abhängig vom Testverfahren und der Wahl der Vergleichsparameter beim Mischungsentwurf („mit Zusatzwasser" bzw. konstanter Wasser-Bindemittelwert der SAP-haltigen Rezeptur gegenüber der Referenz) ergibt sich unterschiedliche Effektivität, jedoch zeigte eine internationale experimentelle Vergleichsstudie deutlich einen generell positiven Trend /18/. Obwohl bislang nicht auf der Mikroebene nachgewiesen, ist demnach davon auszugehen, dass Wiederquellen der SAP im Festbeton und anschließende Expansion der wasserhaltigen Hydrogele beim Gefrieren das Gefüge nicht oder nur unbedeutend stören oder schädigen.

Unterstützung der Selbstheilung gerissener zementgebundener Baustoffe durch SAP

Risse in zementgebundenen (Verbund-)Werkstoffen können durch Selbstheilung geschlossen werden, wenn ihre Öffnungsweite in der Größenordnung von unter etwa 150 µm liegt. Der Hauptmechanismus ist Neubildung von Calciumcarbonat in den Rissen. Eindringen und Transport von Flüssigkeiten und Gasen wird baupraktisch letztlich verhindert, aber die mechanischen Eigenschaften werden nur zu einem geringen Ausmaß wiederhergestellt /19/. SAP sind nach ihrer Austrocknung während der Bindemittelhydratation bei Flüssigkeitszutritt erneut quellfähig. Wenn an einer Rissflanke angeordnet, unterbindet ihr rasches und qualitativ hohes Speichervermögen (im Vergleich zur Eindring- bzw. Durchflussrate des wässrigen Mediums) die Permeation kurzfristig. Die Risse werden auf diese Weise versiegelt /20/. Des Weiteren unterstützt der langfristig und lokal erhöhte Feuchtegehalt die Kristallisation von Mineralphasen in den Rissen, d.h. die Selbstheilungsprozesse im eigentlichen Sinne. Hauptprodukt sind auch hier Calciumcarbonate und in geringerem Ausmaß Portlandit, C-S-H- und C-A-S-H-Phasen /21/.

SAP dürfen insofern berechtigt als „multifunktionale Zusatzmittel" bezeichnet werden. Langjährige Fokussierung auf das autogene Schwinden hat in diesem Bereich eine breite Wissensbasis geschaffen. Weitere mögliche Wirkungsweisen der SAP in Beton zeigen großes Potential für Grundlagen- und angewandte Forschung sowie marktorientierte Produktentwicklung auf. Dies umfasst sowohl polymerchemische als auch baustoffliche und konstruktive Tätigkeitsfelder.

Alternativen der Rohstoffbasis für Acryl-basierte SAP

Bisherige SAP-Studien mit Baustoffbezug fokussierten sich auf Acrylat-basierte Hydrogele, welche den überwiegenden Mengen- und Marktanteil repräsentieren. Darüber hinaus verwendeten Pilotstudien Superabsorber auf Basis alternativer Monomere bzw. Präpolymere auf ihr Verhalten in zementgebundenen Systemen. Diese schließen Alginat /22/, Cellulosederivate und Chitin /23/ sowie quervernetztes Polyethylenglycol /24/ ein. Bleibt zu beobachten, inwieweit sich derartige nicht rein petrochemisch basierte Polymere etablieren können.

Quellenverzeichnis

/1/ V. Mechtcherine, H. W. Reinhardt: “Application of superabsorbent polymers in concrete construction. State-of-the-art report of the RILEM TC 225-SAP”, Springer, Heidelberg, 2012, 165 pp.

/2/ V. Mechtcherine: “Superabsorbierende Polymere – Neue multifunktionale Zusatzmittel”, in: H.-M. Ludwig (ed.), 18. ibausil, Tagungsband 1, Bauhaus-Universität Weimar, 2012, S. 1’0079 – 1’0090

/3/ V. Mechtcherine, C. Schroefl (eds.): “RILEM Proceedings PRO 95: Application of superabsorbent polymers and other chemical admixtures in concrete construction”, RILEM Publications, Bagneux (France) 2014, 395 pp.

/4/ V. Mechtcherine, L. Dudziak, S. Hempel, M. Schiekel, M. Butler, C. Schröfl: “Verringerung des Rissbildungspotentials von UHPC durch innere Nachbehandlung – Mitigating the cracking potential of UHPC by internal curing”, in: M. Schmidt, E. Fehling, S. Fröhlich, J. Thiemecke (eds.), Nachhaltiges Bauen mit ultra-hochfestem Beton – Sustainable building with ultra-high performance concrete/ Ergebnisse des Schwerpunktprogrammes 1182 – Results of the German Priority Programme 1182, Kassel University Press, 2014, S. 241-260

/5/ C. Schröfl, V. Mechtcherine, M. Gorges: “Relation between the molecular structure and the efficiency of superabsorbent polymers (SAP) as concrete admixtures to mitigate autogenous shrinkage”, Cement and Concrete Research 42 (6) (2012) 865-873

/6/ V. Mechtcherine, C. Schroefl, M. Gorges: “Effectiveness of various superabsorbent polymers (SAP) in mitigating autogenous shrinkage of cement-based materials”, in: F.-J. Ulm, H. M. Jennings, R. Pellenq (eds.), Mechanics and physics of creep, shrinkage and durability of concrete, ASCE, Reston (VA/USA), 2013, p. 324-331

/7/ C. Schröfl, D. Snoeck, V. Mechtcherine: “A review of characterisation methods for superabsorbent polymer (SAP) samples to be used in cement-based construction materials: report of the RILEM TC 260-RSC”, Materials and Structures (2017) 50:197, 19 pp.

/8/ V. Mechtcherine, D. Snoeck, C. Schröfl, N. De Belie, A. J. Klemm, K. Ichimiya, J. Moon, M. Wyrzykowski, P. Lura, A. Assmann, S.-I. Igarashi, I. De La Varga, F. C. R. Almeida, K. Erk, A. Bettencourt Ribeiro, J. Custódio, H. W. Reinhardt, V. Falikman: "Testing SAP characteristics prior to implementation in concrete: results of a RILEM round-robin test", Materials and Structures (2018) 51:28, 16 pp.

/9/ C. Schroefl, V. Mechtcherine, P. Vontobel, J. Hovind, E. Lehmann: "Sorption kinetics of superabsorbent polymers (SAP) in fresh Portland cement-based pastes visualized and quantified by neutron radiography and correlated to the progress of cement hydration", Cement and Concrete Research 75 (2015) 1-13

/10/ V. Mechtcherine, M. Gorges, C. Schröfl, A. Assmann, W. Brameshuber, A. Bettencourt Ribeiro, D. Cusson, E. Fonseca da Silva, K. Ichimiya, Sh.-I. Igarashi, A. Klemm, K. Kovler, A. N. den Mendonça Lopes, P. Lura, V. Tuan Nguyen, H.-W. Reinhardt, R. D. Toledo Filho, J. Weiss, M. Wyrzykowski, G. Ye, S. Zhutovsky: "Effect of internal curing by using superabsorbent polymers (SAP) on autogenous shrinkage and other properties of a high-performance fine-grained concrete: Results of a RILEM round-robin test", Materials and Structures 47 (3) (2014) 541-562

/11/ V. Mechtcherine, E. Secrieru, C. Schröfl: "Effect of superabsorbent polymers (SAP) on rheological properties of fresh cement-based mortars – Development of yield stress and plastic viscosity over time", Cement and Concrete Research 67 (2015) 52-65

/12/ E. Secrieru, C. Schröfl, V. Mechtcherine: "Evolution of rheological properties of fresh concrete enriched with superabsorbent polymers (SAP) in time at various temperatures", in: V. Mechtcherine, C. Schröfl (eds.), RILEM Proceedings PRO 95: Application of superabsorbent polymers and other chemical admixtures in concrete construction, RILEM Publications, Bagneux (France), p. 95-104

/13/ E. Secrieru, V. Mechtcherine, C. Schröfl, D. Borin: "Rheological characterisation and prediction of pumpability of strain-hardening cement-based composites (SHCC) with and without addition of superabsorbent polymers (SAP) at various temperatures", Construction and Building Materials 112 (2016) 581-594

/14/ I. Serpukhov, V. Mechtcherine: "Early-age shrinkage of ordinary concrete and a strain-hardening cement-based composite (SHCC) in the conditions of hot weather curing", in: C. Hellmich, B. Pichler, J. Kollegger (eds.), Mechanics and physics of creep, shrinkage and durability of concrete, ASCE, Reston (VA/USA), 2015, p. 1504-1513

/15/ M. J. Krafcik, K. A. Erk: "Characterization of superabsorbent poly(sodium-acrylate acrylamide) hydrogels and influence of chemical structure on internally cured mortar", Materials and Structures 49 (11) (2016) 4765-4778

/16/ D. Shen, M. Wang, Y. Chen, W. Wang, J. Zhang: "Prediction of internal relative humidity in concrete modified with super absorbent polymers at early age", Construction and Building Materials 149 (2017) 543-552

/17/ S. Riyazi, J. T. Kevern, M. Mulheron: "Super absorbent polymers (SAP) as physical air entrainment in cement mortars", Construction and Building Materials 147 (2017) 669-676

/18/ V. Mechtcherine, C. Schröfl, M. Wyrzykowski, M. Gorges, P. Lura, D. Cusson, J. Margeson, N. De Belie, D. Snoeck, K. Ichimiya, S.-I. Igarashi, V. Falikman, S. Friedrich, J. Bokern, P. Kara, A. Marciniak, H.-W. Reinhardt, S. Sippel, A. Bettencourt Ribeiro, J. Custodio, G. Ye, H. Dong, J. Weiss: "Effect of superabsorbent polymers (SAP) on the freeze-thaw resistance of concrete: Results of a RILEM interlaboratory study", Materials and Structures (2017) 50:14, 19 pp.

/19/ L. Ferrara, T. Van Mullem, M. C. Alonso, P. Antonaci, R. P. Borg, E. Cuenca, A. Jefferson, P.-L. Ng, A. Peled, M. Roig-Flores, M. Sanchez, C. Schroefl, P. Serna, D. Snoeck, J. M. Tulliani, N. De Belie: "Experimental characterization of the self-healing capacity of cement based materials and its effects on the material performance: A state of the art report by COST Action SARCOS WG2", Construction and Building Materials 167 (2018) 115-142

/20/ D. Snoeck, S. Steuperaert, K. Van Tittelboom, P. Dubruel, N. De Belie: "Visualization of water penetration in cementitious materials with superabsorbent polymers by means of neutron radiography", Cement and Concrete Research 42 (8) (2012) 1113-1121

/21/ D. Snoeck, J. Dewanckele, V. Cnudde, N. De Belie: "X-ray computed microtomography to study autogenous healing of cementitious materials promoted by superabsorbent polymers", Cement and Concrete Composites 65 (2016) 83-93

/22/ A. Mignon, D. Snoeck, K. D'Halluin, L. Balcaen, F. Vanhaecke, P. Dubruel, S. Van Vlierberghe, N. De Belie: "Alginate biopolymers: Counteracting the impact of superabsorbent polymers on mortar strength", Construction and Building Materials 110 (2016) 169-174

/23/ X. Shen, J. L. Shamshina, P. Berton, G. Gurau, R. D. Rogers: "Hydrogels based on cellulose and chitin: fabrication, properties, and applications", Green Chemistry 18 (2016) 53-75

/24/ A. Cavallo, M. Madaghiele, U. Masullo, M. G. Lionetto, A. Sannino: "Photo-crosslinked poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) hydrogels from low molecular weight prepolymer: Swelling and permeation studies", Journal of Applied Polymer Science 134 (2) (2017) app. 44830, 9 pp.

Schwesig, P.

Influence of modern clinker production process on superplasticizer interactions

1. Indroduction

In the modern construction industry several projects could not be realized without high performing concrete with sophisticated mix design. Beside highly powerful cements superplasticizers are necessary ingredients in these high-performance concretes. Especially the Poly Carboxylate Ether (PCE) comb polymers, introduced in the 80ies [1] of the last century, offer a wide range of chemical adjustments to fulfill all the requirements of modern concrete mix design.
To reduce the total CO2 emission in the clinker manufacturing process the usage of alternative fuels is more and more common [2, 3]. From a certain degree of replacement
of fossil fuels by alternative fuels also some process engineering parameters as well as changes in the equipment of the kiln process should be adapted to ensure a constant product quality over the time [4]. Not only the thermal profile of the kiln will be influenced by the different burning behavior, but also the chemistry of the process will be changed by the introduction of trace elements and ashes of the alternative fuels. Obviously both aspects will have a certain impact on the mineralogy of the resulting clinker.
In this paper we studied the interaction of superplastizicer on laboratory cements from clinker samples produced during the adjustment phase of the buildup period of a new kiln line at an alternative fuel rate of 100%.

2. Experimental Programm

2.1. Raw Materials

In the buildup period of a new kiln line two samples were collected from before (cem1501) and after (cem1515) the first adjustments of the burning lance. According to the producer there was no significant change in raw meal composition as well as in the fuel mix. Both samples were taken from stable kiln condition during the first production phases.
To study the influence of these different clinkers on superplastizicer performance two different PCE and one Poly Aryl Ether (PAE) with phosphate anchor groups were selected. One of the PCE is a classical water reducer (wr-PCE) with high affinity to the surface of cement grains, the other is a strong slump retainer (sr-PCE) with lower affinity of adsorption [5, 6]. In comparison to the properties of the PCEs the PAE polymer should act like a water reducing agent. All polymers are components in commercial available products.

2.2. Experimental Process

The clinker samples were characterized by optical microscopy on polished sections, by XRF on fused beads and by XRD and Rietveld refinement from KOH and salycilic acid extractions as well as from grinded powder samples.
Based on the chemical composition the clinker was mixed with a 50:50 mixture of natural anhydrite and flue gas desulphurization gypsum with the target to reach 3.25 wt.-% of SO3 in the total mix. These mixtures were grinded in a heated ball mill at 120°C to a Blaine value of 3900 cm2/g. The characterization of these laboratory cements was done by Laser granulometry, by XRF to control the total SO3 content, by isothermal calorimetry with w/c=0.4, by extraction the pore solution from a paste with w/c 0.5 after 5 min with subsequent measurement by XRF and by XRD and Rietveld refinement to control the dehydration degree of gypsum. We followed the path of hydration using a paste with w/c=0.3 by preparing XRD samples at the point of interest and extracting pore solution at the same time for analysis by ICP-OES.
The performance of the cements was tested according to DIN EN 196-1 [8], the effect of the admixtures in a non-Norm mortar with w/c=0.35. The polymer was added after 2.3 min and the dosage was adapted that a flow of around 20 cm was reached.

3. Results and discussion

Only slight changes in the solid-state chemistry of the clinkers could be detected (highest difference in oxidic composition < 0.5 wt.-%) but several significant differences in clinker mineralogy are observed. The chemistry and mineralogy of the resulting laboratory cements, which are obviously close to the clinker analysis, are shown in Tab.1.

Tab.1: chemical and mineralogical Characteristics of the laboratory cements. 1501 before and 1515 after process change

Solid-state chemistry by XRF	cem1501	cem1515
Sulfate SO_3 [wt.-%]	3.28	3.20
Calcium CaO [wt.-%]	64.95	64.94
Potassium K_2O [wt.-%]	0.69	0.53
Sodium Na_2O [wt.-%]	0.09	0.04
Silicon SiO_2 [wt.-%]	20.52	20.57
Iron Fe_2O_3 [wt.-%]	3.04	3.13
Aluminium Al_2O_3 [wt.-%]	5.13	5.56
Magnesium MgO [wt.-%]	1.74	1.62
Chromium Cr_2O_3 [ppm]	130	129
Titanum TiO_2 [ppm]	2914	2946
Chlorine Cl [ppm]	49	0
Phosphorus P_2O_5 [ppm]	3036	3593
L.O.I. (1050°C) [wt.-%]	0.98	0.63

Phase [wt.-%] by QXRD	cem1501	cem1515
C_3S Alite	60.4	57.0
β-C_2S Belite	16.3	19.7
C_3A total	6.2	9.5
C_3A cub. : orthor.	10 : 90	60 : 40
$C_4(A,F)$ Ferrite	10.3	6.8
$CaSO_4$ Anhydrite	1.8	1.5
$CaSO_4$ * 0.5 H_2O Hemihydrate	2.4	2.8
$CaSO_4$ * 2 H_2O Dihydrate	0.5	0.4
K_2SO_4 Arcanite	0.9	0.7
CaO Free Lime	0.3	0.5
MgO Periclase	0.7	1.0
$CaCO_3$ Calcite	0.1	0.1
SiO_2 Quartz	0.0	0.1
Specific surface by Blaine [cm^2/g]	3903	3909
Soluble sulfate SO_4 [ppm]	7432	6701

After the change in the kiln set up a reduction of the amount of total alkali and an increase of Al_2O_3 content are the most significant changes in the solid-state chemistry of the "new" cement (cem1515). The quantitative Rietveld analysis shows that the change of the ratio Alite/Belite and C_3A/C_4AF is the most obvious difference. A more detailed evaluation of the XRD data gives no significant differences in the crystallographic parameters of the main clinker phases. From micro structure analysis by the peak shape (FHWM) of the XRD pattern the significant tendency, that the crystals in the clinker after the change (1515) have a higher crystal size, is observed. This might indicate longer growth phase of the crystals at high temperatures and slower initial cooling. Beside these quantitative differences optical microscopy of polished sections (not shown in this article) also shows significant differences in the microstructure of the clinkers. The different size distribution of Alite, the morphology and occurrence of Belite as well as the texture of the interstitial phase give hints to very different thermal history of both clinkers.
According to the recent understanding [6, 9] the dispersing effect of dispersants is mainly based on their adsorption on the positive charged surface of particles. In cementious environment the degree of adsorption of polymer on the positive charged surface of the cement grains is driven on the one hand side by the chemistry of the polymer (e.g. Charge density) and on the other hand by a competitive adsorption of negative anions (e.g. Sulfate) from the pore solution.
From this point of view, it´s important to point out that the specific surface after Blaine of the laboratory cements is nearly identical. And the concentration of soluble Sulfate is quite close to each other. Based on these findings the demand of superplastizicer to reach a certain flow should be quite similar for both cements [7] and the ratio should nearly independent of the chemistry of the additive.
In Norm-Mortar testing without any admixture the workability and the strength development are close to each other.

Results of the non-norm mortar tests with PCE based admixtures are given in Abb.1. Please note the dosage given below is active content in the polymer solution in relation to the content of binder in the mix.

a) b)

Abb.1: flow results from non-norm mortar of cement before (1501) and after (1515) the change in kiln set up; a) water reducing PCE (wr-PCE); b) slump retaining PCE (sr-PCE). Dosage is given as active content of polymer solution in relation to the binder content of the mix.

The workability over time in Abb.1a follows the expected trend [7, 9] from the classical theory for a PCE with high affinity to cementious surface. The cement after the change in kiln setup cem1515, with higher C_3A content, has a stronger tendency to loss of workability. More surprisingly is that cem1501 requires a dosage of 0.27% wr-PCE while cem1515 after the change requires only 0.1% to reach a similar flow after 5 min. From the analytics (surface, soluble SO_4^{2-}) we would expect very similar dosage requirements regarding the initial flow.)

The trend in the flow test of Abb.1b with the sr-PCE also follows our expectations for cem1501. Due to the low affinity of the polymer to the surface of the cement grains a high dosage (0.9% in this case) is required to reach a certain slump. Therefore, a certain part of the polymer is still available in the pore solution to adsorb on the freshly formed surfaces of precipitating hydrates during the hydration process and gives even a slight refluidification. In contrary, at cem1515 only 0.2% of sr-PCE is required to reach even a significant higher flow. But the polymer is consumed fast and only small amounts are still available in pore solution to adsorb at the developing surface.

Abb.2: flow results from non-norm mortar of cement before (1501) and after (1515) the change in kiln set up with PAE based polymer; Dosage is given as active content of polymer solution in relation to the binder content of the mix.

The results of the flow tests with the PAE based polymer are given in Abb.2. Here the same dosage is used to get the initial flow– as expected by the analytics. But surprisingly the workability over time is nearly identical.

a) b)

c) d)

Abb.3: results of QXRD from paste in blank, with sr-PCE, and PAE of cement before (1501) and after (1515) the change in kiln set up; a) formation of sec. gypsum 1501; b) formation of sec. gypsum 1501; c) ettringite formation 1501; d) ettringite formation 1515.

To get an idea about the basic reactions we followed the path of hydration of the cements in paste without admixture as well as with sr-PCE and PAE polymer by QXRD and pore solution analysis by ICP-OES. Here only the results of the sulfate bearing phases are shown.

In Abb.3 the quantitative phase development of secondary gypsum as well as of ettringite in the first 3 h is shown. For the clinker phases the results are not that obvious and so not shown here. In the paste made of cem1501 the formation of secondary gypsum (Abb.3a) is blocked in presence of any polymer. While the formation of ettringite is enhanced (Abb.3c) in the presence of sr-PCE. And is still ongoing even after 3h. The effect of PAE on ettringite formation is negligible in this paste. In pastes made from cem1515 only in the system with PAE no secondary gypsum formation (Abb.3b) is observed. While the formation of ettringite (Abb.3d) is neither influenced by the presence nor by the chemistry of the admixture.

a) b)

Abb.4: Calcium and sulfate concentration from paste in blank, with sr-PCE, and PAE over the time; a) cement before the change in kiln set up (1501); b) after (1515) the change in kiln set up

As is shown in Abb.4 there are only slight differences in the concentration of Ca^{2+} and SO_4^{2-} without admixture in the pastes of both cements. In the paste of cem1501 (Abb.4a) the concentration of Ca^{2+} and SO_4^{2-} is nearly equimolar, in the presence of admixtures and for both additives on a similar level except of the very first minutes. For the cement 1515 after the change of the kiln setup (Abb.4a) the concentration of Ca^{2+} and SO_4^{2-} is complete different in the presence of admixtures. While for the low dosed sr-PCE the concentration of both ions is nearly close to the blank the concentration of Ca^{2+} in the paste with PAE is much higher and keeps on a very high level in the first 3h.
Both cements show very similar characteristics in Norm mortar and in the path of hydration without admixture. The higher concentration of Ca^{2+} and SO_4^{2-} in cem1515 is also reflected on the higher amount of secondary gypsum precipitated in the first 3 h.
Both cements show significant differences in the performance of non-norm mortar in the presence of superplastizicers as well as in phase development and evolution of the pore solution.
If we just focus on the sulfate balance during the path of hydration we have to state that these differences are controlled by the complex reaction between:

C_3A-(C_4AF)-gypsum-anhydrite-ettringite

Considering, that the main difference of both cements is the clinker mineralogy it´s obvious that the differences in the clinker-superplastizicer interaction are caused in the variation of the reaction of the aluminate phases. But the influence of the reaction of the silicates is still under research.

4. Conclusions

In this first study it was shown that changes in the kiln set up driven by the usage of high rate of alternative fuels can impact the minerology of the clinker strongly. Even at constant composition of raw meal and fuel mix a careful adjustment of the kiln process is required.
By testing the cement performance by the classical Norm Mortar according DIN EN 196-1 only slight differences in the performance of these cements can be observed. Using a mortar mix design that is closer to modern concrete characteristics and by usage of

modern superplastizicers huge differences in the performance of cement-superplastizicer combinations can be detected. It looks like that the performance of PCE doesn't follow the accepted model of admixture-clinker interaction always. In the last years that established model allows the prediction of admixture-cement interaction in any requested concrete design just by analytical characterization of cement quite successfully [7, 9].
A new class of admixtures (PAE) based on a different chemistry of the backbone could overcome the differences in the polymer-cement interaction and provide a robust solution in this special cement-superplastizicer combination.
On basis of hydration studies, it could be shown that the differences in the reactions in the system water-C_3A-(C_4AF)-gypsum-anhydrite-ettringite are most sensitive in the presence of admixtures. The impact on the reaction of the silicate phases is still under investigation.
The influence of modern clinker production process on clinker admixture interaction in modern concrete mix design is not fully understood at the time being and can´t be predicted by norm mortar testing or chemical/mineralogical analysis. Due to the high flexibility of modern admixtures a solution could be find in most of the cases by try and error - at least. But to build up a more fundamental understanding and a predictive model a close cooperation in research on academic and industrial level from kiln to concrete including the admixture is required.

Literatur/ References

[1] T. Hirata, *Cement dispersant*, JP 842,022 (S59-018338)
[2] Schneider et.al.: *Sustainable cement production – present and future*; Cem . Concr. Res. 41 (2011) 642-650
[3] Sorrentino F.: *Chemistry and engineering of the production process: State oft he art*; Cem . Concr. Res. 41 (2011) 616-623
[4] Möller H.; Control of product quality during the use of secondary materials; 6th VDZ Congress 2009
[5] Plank J.: Chemical admixtures – *Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability*; Cem . Concr. Res. 78 (2015) 81-99
[6] Marchon D. et.al. *Molecular and submolecular scale effects of comb-copolymers on tri-calcium silicate reactivity: Toward molecular design*; J. Am. Ceram. Soc. 100, (2017 817-841)
[7] Yamada K.: *Basics of analytical methods used for the investigation of interaction mechanism between cements and superplasticizers*; Cem . Concr. Res. 41 (2011) 793-798
[8] DIN EN 196-1 (2005); *Prüfverfahren für Zement – Teil 1: Bestimmung der Festigkeit*
[9] Magaroto R. *Interaction of cement with modern concrete admixtures*; 6th VDZ Congress 2009

Ansprechpartner/ Autors:

Dr. Peter Schwesig peter.schwesig@basf.com

BASF Construction Solutions GmbH Dr.-Albert-Frank-Str.32
83308 Trostberg

Takahashi, K., Asamoto, S., Sooriyaarachchi, H., Bier, T.

Reducing Effects of Shrinkage Reducing Agents on Early-Age Shrinkage in High Temperature Conditions

1. Introduction

Deformation of cement-based materials begins immediately after casting due to hydration and evaporation. The deformation can be distinguished as early-age and long-term behavior, where “early age” is limited to the 24 h after mixing and “long term” refers to the time beyond. Drying shrinkage at early age is the primary cause of plastic shrinkage cracking. Arid and tropical climates are more prone to the occurrence of plastic shrinkage cracking, which may exceed a few mm in width and leads to durability concerns in concrete structures. Experimental investigations suggest that standard specifications for hot weather concreting, such as the ACI guideline 305 R-10, are inadequate to avoid plastic shrinkage cracking because local raw materials and climate conditions differ in arid and tropical countries [1].
Our previous studies clarified the mechanisms of early-age shrinkage by considering deformation, capillary pore pressure, water loss, heat release rate and viscoelasticity. An effective way to reduce early-age shrinkage is to utilize shrinkage reducing agents (SRAs). In particular, a specific polyol-based SRA with a finer micelle size was remarkably effective in reducing early-age shrinkage [2]. Action of SRAs can be affected by curing temperature [3]. For the flawless integrity of construction in tropical countries, effects of SRAs on reducing early-age shrinkage at high temperature conditions and the corresponding mechanisms need to be fully understood. This work investigates the deformation, capillary pore pressure, water loss, hydration rate and pore size distribution of cement-based mortars with different types of SRAs in high temperature conditions and clarifies the action mechanisms of SRAs at early age.

2. Experimental protocol

2.1. Materials and proportions

The mortar mixes used in the experiments contain ordinary Portland cement (OPC), siliceous sand with a maximum grain size of 1 mm, polycarboxylic ether superplasticizer (SP), an acrylic viscosity modifying agent (VMA), SRAs and defoamer in the proportions shown in Table 1. The mortar mixes were pre-mixed prior to testing and subsequently mixed with water for 2 min at 700 rpm using a mechanical mixer (w/c=41.9 %). SRA-1 and the defoamer are fatty alcohol ethylene oxide/propylene oxide adducts. SRA-2 is polyoxamer. Characteristics of the SRAs in 1 % solution are listed in Table 2. Table 3 shows the particle size of the SRAs measured by using the dynamic light scattering method at 40 ˚C with various solvent and SRA concentrations.

Table 1: Proportions of the experimental mortars (unit; g)

Mortars	OPC	Sand	SP	VMA	SRA-1	SRA-2	Defoamer
A	430	570	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00
B	430	570	1.00	1.00	12.90	0.00	0.97
C	430	570	1.00	1.00	4.30	0.00	0.32
D	430	570	1.00	1.00	0.00	4.30	0.32

Table 2: Characteristics of the SRAs (data provided by the producer)

	Cloud point (˚C)	HLB	Surface tension (mN/m)
SRA-1	56	10.5	35.8
SRA-2	58	9.2	30.1

Table 3: Particle size of the SRAs with different solvents and concentrations at 40 ˚C

SRA-1	**Concentration (wt.%$_{aq}$)**	1.0	10.0	0.1	1.0	10.0
	Solvent	Water		Water with 5 wt.% of OPC		
	Particle size (nm)	10.5	12.6	11.5	11.3	11.0
SRA-2	**Concentration (wt.%$_{aq}$)**	1.0	10.0	0.1	1.0	1.0
	Solvent	Water		Water with 5 wt.% of OPC		
	Particle size (nm)	7.8	7.9	8.0	7.9	8.4

2.2. Testing methods

Deformations were measured using contactless laser sensors. One laser sensor was set to monitor the horizontal movement of an end rod embedded in the cased mortar. The other sensor was situated above the specimen with its laser beam directed at the surface of the specimen. Capillary pore pressure was monitored with a pressure transducer connected to a de-aired water filled system with a 50-mm needle having an external/internal diameter of 0.7/0.4 mm. The stainless-steel mold shown in Fig. 1 has a 25-cm length and a rectangular cross section of 30 mm by 40 mm. Needles were inserted at a depth of 5 mm (top), 20 mm (middle) and 35 mm (bottom) from the mortar surface. Deformations and capillary pore pressure were measured with and without a sealed cover over the mortar. The water loss of mortars was measured using an electric balance in order to investigate the evaporation rate from the mortar surface. A calorimetric test as an index of hydration kinetics was carried out using an isothermal conduction calorimeter of a triple type. Flow value, air content and setting time were measured based on EN 12706, JIS A 5308 and EN 196, respectively. The pore-size distribution of hardened paste (sand was removed from the mix proportions) was investigated by using a mercury intrusion porosimeter. Specimens were D-dried immediately after curing for 24 h under sealed conditions. Deformations, capillary pore pressure, water loss and the heat release rate were monitored continually during the 12 h immediately after casting. All tests were performed in a room under a constant temperature at 35 °C and humidity at 65 %RH. Every test was repeated more than three times under the same conditions.

Figure 1: Experimental set-up for the measurements of deformation, capillary pore pressure and weight change

3. Results

In Figure 2, deformation of mortars without and with a cover are plotted as a function of time. Autogenous shrinkage can be observed in mortars produced under covered conditions. Both drying shrinkage and autogenous shrinkage can be observed in mortars produced under uncovered conditions. Compared to covered mortars, shrinkage of uncovered mortars started earlier and increased significantly. Deformation was reduced with the addition of SRAs. Reducing effects on shrinkage became more pronounced with a higher SRA dosage (mortar C) under both covered and uncovered conditions.

Figure 2: Deformation of uncovered (*left*) and covered (*right*) mortars as a function of time

Figure 3 shows capillary pore pressure measured at different depths of covered mortars as a function of time. Capillary pore pressure increased until a breakthrough point at which air penetrates locally into the pore structure accompanied by a local pressure breakdown. There was little difference in generation and increase of capillary pore pressure at each measurement depth in all mortars. Capillary pore pressure at any given time (until the breakthrough point) was decreased by the addition of SRAs. Decrease of capillary pore pressure was pronounced in SRA-2 (mortar D). Dosage of SRA-1 did not affect the changes in capillary pore pressure.

Figure 3: Capillary pore pressure of covered mortars; top (*left*), middle (*middle*), bottom (*right*)

Figure 4 indicates capillary pore pressure measured at different depths of uncovered mortars as a function of time. Capillary pore pressure was decreased by the addition of

SRAs, and this effect became more pronounced with increases in the dosage of SRA-1. Compared to the data measured at the bottom, capillary pore pressure at the middle was generated earlier and increased rapidly in all mortars. Reducing effects of the SRAs on capillary pore pressure became more pronounced at a deeper depth.

Figure 4: Capillary pore pressure of uncovered mortars; middle (*left*), bottom (*right*)

Weight loss caused by evaporation of mortars as a function of time is plotted in Fig. 5 (*left*). Initially, evaporation proceeds from bleeding of water at the mortar surface. The thickness of the bleeding water layer was too thin to measure with the laser sensor. The SRA dose did not affect weight change during the initial 2 h, as there is less difference in water activity between water with and without SRAs [4]. Once the bleeding water at the mortar surface is consumed by evaporation, capillary pore pressure is generated and pore fluid is brought to the mortar surface and evaporates. SRAs reduced weight loss at this stage (after the initial 2 h). Weight loss was decreased by increasing the SRA dose. Figure 5 (*right*) demonstrates the heat release rates of mortars as a function of time. The heat release curves changed little irrespective of whether SRAs were added.

Figure 5: Weight change (*left*) and heat release rate (*right*) of mortars as a function of time

Figure 6 shows the differences in the pore-size distribution among mortars A–D. Compared to the blank mortar (mortar A), pores of 0.3–2 μm in volume decreased and pores of 0.05–0.2 μm in volume increased with the addition of SRAs. Volume of pores smaller than 0.2 μm increased with an increased dose of SRA-1.

Flow values, air contents and setting time of mortars listed in Table 4 changed little whether or not SRAs were added.

Figure 6: Incremental (*left*) and cumulative (*right*) pore volumes of pastes hydrated for 24 h

Table 4: Flow values, air contents and setting times of mortars

Mortars	Flow value (mm)	Air content (%)	Final set (h:min)
A	188	5.0	360
B	203	3.8	370
C	198	4.0	355
D	200	3.5	360

4. Discussion

4.1. Action mechanisms of SRAs under covered conditions

Capillary pore pressure is a contracting driving force between particles in cement mortars and concretes. Shrinkage deformation increases relative to an increase in capillary pore pressure if mortars and concretes have the same structural strength under any given ambient conditions. The authors tested with conventional cement mortars and reported that the increasing rate of shrinkage is equal to or smaller than that of capillary pore pressure due to structure development associated with hydration and evaporation [2].
Figure 3 shows that there was little difference in capillary pore pressure at each depth in covered mortars with and without SRAs. This result indicates that hygral gradients by water evaporation are negligibly small and that SRAs are dispersed homogeneously in the mortars in the covered condition. In this section, capillary pore pressure measured at the middle depth is regarded as a representative capillary pore pressure of mortars, and the relationship between the representative capillary pore pressure and shrinkage deformation is explained, and subsequently the action mechanisms of SRAs are discussed. Hydration is not an influencing factor as there was little difference in heat release rate of mortars A–D shown in Fig. 5.
Table 5 shows the absolute, observed values for shrinkage deformation and capillary pore pressure at 8 h for covered conditions. At that time, capillary pore pressure had started to increase. Additionally, the reduction in shrinkage and capillary pore pressure, respectively, as compared to mortar A (reference mortar) are given in percent. Thus

the reducing effects of SRAs on shrinkage deformation and capillary pore pressure are quantified.
SRAs reduce surface tension of water. Lower surface tension theoretically decreases the capillary pore pressure, as Gauss-Laplace’s equation describes. Concentrations of the SRA in mortars B and C were higher than the critical micelle concentration above which less change in surface tension occurs. There was therefore little difference in the reduction of capillary pore pressure between mortars B and C. However, the reduction of shrinkage deformation in mortar B was higher than mortar C. This result indicates that higher SRA dose, i.e. higher concentration of SRA micelle, decreases shrinkage deformation further even under similar capillary pore pressure conditions. Moreover, in the case of mortars with SRAs, the reduction of shrinkage deformation was higher than that of capillary pore pressure. This was opposite to the result of conventional cement mortars, as reported in [2]. Fukushima et al. found that nanoscale micelles of SRAs fit into microscopic pores in mortars and subsequently act as absorbers against contracting driving forces [3]. Table 3 indicates that solvents and concentrations did not affect micelle size of SRAs and that the SRAs could form nanoscale micelles in microscopic pore water of mortars. SRAs with finer micelles and/or higher dosage, e.g. mortar B, could enhance the absorptive actions and decrease the shrinkage deformation further. An increase in the pore volume at 40–90 nm, related to the dose of SRAs (Fig. 6), might provide evidence of residual SRA micelles, which acted as stress absorbers in mortars.
Compared to mortar C, the reduction of shrinkage deformation and capillary pore pressure was higher in mortar D due to finer micelle size as well as lower surface tension.

Table 5: Reduction of shrinkage deformation and pore pressure at 8 h under covered conditions

	Mortar A	Mortar B	Mortar C	Mortar D
Absolute Deformation (μm)	–171	–19	–41	–19
Reduction of Deformation (%)	0	89	76	89
Absolute Pore Pressure (kPa)	–46.3	–21.4	–22.6	–7.2
Reduction of Pore Pressure (%)	0	54	51	84

According to the Kelvin equation, capillary pore pressure at several hours after casting (99.9 RH%) is generated at menisci of about 1 μm where -50 kPa of capillary pore pressure (close to the maximum capillary pore pressures shown in Fig. 3) acts in the case of an ideal cylindrical pore at 30 mN/m. Saliba et al. reported that early-age shrinkage can be reduced by decreasing the pore volume of 0.3–1 μm [5]. Figure 6 shows that the pore volume of 0.3–1 μm was reduced by adding SRAs; therefore shrinkage deformation at early-age could be reduced.
As mentioned above, action mechanisms of SRAs under covered conditions are explicable by the reduction of surface tension, the decrease in the pore volume of 0.3–1 μm and buffer effects of fine micelles against contacting driving forces.

4.2. Action mechanism of SRAs under uncovered conditions

Compared to covered conditions, shrinkage deformation and capillary pore pressure under uncovered conditions occurred earlier and increased significantly due to water evaporation. As water evaporation proceeds downward from the mortar surface,

capillary pore pressure curves measured at the middle depth differed from the curves at the lowest depths. Actions of SRAs under uncovered conditions need to be discussed by considering water evaporation in addition to the three mechanisms explained above.
Table 6 represents for uncovered conditions the measured shrinkage deformations, capillary pore pressure and weight changes at 5 h when the build-up of capillary pore pressure had started, as well as their relative reduction in percent as compared to the data of mortar A. In contrast to the case of covered mortars, the capillary pore pressure of uncovered mortars was reduced by increasing SRA doses. Weight loss was also reduced by increasing SRA doses. These results can be explained by the changes in the upward movement of water, as influenced by the SRA doses. According to Darcy's law, water movement and subsequent evaporation is reduced as the upward flow path of pore water becomes narrow and/or blocked. When the nanoscale micelles of the SRAs fit into microscopic flow paths, water movement is inhibited and the evaporation rate is reduced, and therefore capillary pore pressure is reduced.

Table 6: Reduction of shrinkage, pore pressure and weight loss at 5 h under uncovered conditions

	Mortar A	Mortar B	Mortar C	Mortar D
Absolute Deformation (µm)	-920	-317	-490	-664
Reduction in Deformation (%)	0	66	47	28
Absolute Pore Pressure (kPa)	-49.3	-36.7	-40.0	-30.4
Reduction Pore Pressure (%)	0	26	19	38
Absolute Weight Loss (kg/m^2)	1.34	1.01	1.11	1.01
Reduction Weight Loss (%)	0	25	17	25

Tables 5 and 6 indicate that shrinkage deformation of mortar A differs between the conditions with and without cover, under almost identical capillary pore pressure conditions (ca. -50 kPa). The shrinkage difference could be provoked by the changes in resistance to contracting driving forces, i.e. the microstructure is developed at 5 h under uncovered conditions but is not yet developed very well or is still weak at 8 h under covered conditions.

5. Conclusions

In this study, the effects of SRAs on early-age shrinkage deformation, capillary pore pressure and water evaporation at high temperature conditions were studied. Our results showed both SRA-1 (fatty alcohol ethylene oxide/propylene oxide adducts) and SRA-2 (polyoxamer) with fine micelles and low surface tension were effective in reducing early-age shrinkage at high temperature conditions. The corresponding three types of action mechanisms of the SRAs can be described as;

- the process of reducing the surface tension of pore water,
- a decrease in the pore volume of 0.3–1 µm where initial capillary pore pressure occurs,

- the presence of nanoscale micelles of the SRAs that fit into capillary pores in the mortars, and their subsequent action as stress absorbers against contracting driving forces and as inhibitors of water movement through flow paths.

Further research is necessary in order to discuss the relationship between actual cracking behaviors and shrinkage deformation, capillary pore pressure and water evaporation.

Acknowledgements

This work was partially supported by Japan Society for the Promotion of Science Core-to-Core Program B Asia-Africa Science Platforms.

References

[1] Almusallam, A. et al.: Effect of mix proportions on plastic shrinkage cracking of concrete in hot environments, Construction and Building Materials 12 (1998), 353–358

[2] Takahashi, K. et al.: New approach to reduce early-age shrinkage of cement-based materials, RILEM Publication; PRO 100, Flowing toward Sustainability (2016), 89–99

[3] Fukushima, K. et al.: Behavior of cement paste in dry and wet cycle, Cement Science and Concrete Technology 64 (2010), 74–81

[4] Lura, P. et al.: Influence of shrinkage-reducing admixtures on development of plastic shrinkage cracks, ACI Materials Journal, Vol. 104, No. 2 (2007), 187–194

[5] Saliba, J. et al.: Influence of shrinkage-reducing admixtures on plastic and long-term shrinkage, Cement and Concrete Composites, Vol. 33, No. 2 (2011), 209–217

Corresponding author:

Dr.-Ing. Keisuke Takahashi keisuke.takahashi@ube-ind.co.jp
UBE Industries, Ltd. Cement Research and Development Department
Okinoyama 1-6, Kogushi, Ube, Yamaguchi 755-8633, Japan

Wolf, J.J., Jansen, D., Goetz-Neunhoeffer, F., Neubauer, J.

Friedrich-Alexander University Erlangen-Nuernberg, GeoZentrum Nordbayern, Mineralogy, Schlossgarten 5a, 91054 Erlangen

The effects of lithium carbonate and tartaric acid on the hydration of a ternary C SA / OPC / anhydrite blend

1. Introduction

In the recent search for environmental friendly alternatives to OPCs calcium sulfoaluminate cements (CSA) have shown to be a practical substitute. The environmental aspects concern the emission of greenhouse active gases and energy consumption during the manufacturing process of the cement. The production of Portland cements is responsible for 3% of the total CO_2 release in Europe and 5% of the global CO_2 emissons [1] [2] [3]. Additionally 2-3% of the global power consumption can be linked to the manufacturing process of OPCs [4]. As the calcium content in CSA cements is comparatively lower than in OPCs less CO_2 is emitted to the atmosphere during the calcination of the precursor materials. Furthermore the clinker can be produced at a lower kiln temperature (typically at around 1250°C) leading to lower energy consumption during production [5].

Ternary mixtures on the basis of CSA, OPC and a sulfate carrier combine the advantages of CSA hydration, such as high early strength and good volume stability with the properties of hydrating OPC pastes such as high strength after long hydration periods [6] [7]. For mortar applications it’s important to have precise control over the hydration kinetics of the binder material, which can be achieved by the addition of accelerating and retarding admixtures. Lithium salts are known to accelerate the hydration of calcium aluminate cements (CAC) and in recent publications a similar effect was observed for the hydration of CSA cements [8].

In this work, we investigated the effects of lithium carbonate individually and combined with tartaric acid on the hydration of a ternary mix composed of CSA, OPC and anhydrite. Thermodynamic modelling via the GEMS (v. 3.3) software combined with the CEMDATA (v. 14.01) database expects this blend to have the highest potential ettringite content after full hydration for the whole ternary system and ettringite is the only crystalline phase formed during the first 48h of hydration.

It was shown, that the addition of lithium carbonate to the ternary blend heavily accelerates the hydration of the CSA cement. However, very high dosages of lithium carbonate show a reversed effect.

2. Materials and methods

2.1. Characterization of materials and dry mix composition

Table 1 shows the chemical composition of the used materials as determined by XRF and the mineralogical composition as identified by QXRD via the external standard G-Factor method [9].

Table 1 Mineralogical and chemical composition of the used binders.

XRF (wt.-%)				QXRD (wt.-%)			
	CSA	OPC	Anhydrite		CSA	OPC	Anhydrite
SiO_2	9.4	22.2	0.2	Ye'elimite ($C_4A_3\$$)	56.0	-	-
Al_2O_3	29.3	3.8	0.2	Alite (C_3S)	-	63.3	-
CaO	40.5	65.7	41.1	Belite (C_2S)	8.6	16.6	-
Fe_2O_3	1.5	1.3	0.2	Brownmillerite (C_4AF)	-	1.8	-
SO_3	11.7	3.8	53.7	C_3A	-	9.7	-
MgO	4.0	0.8	1.3	Anhydrite (C$)	-	4.0	90.8
TiO_2	0.4	0.2	0.1	Bassanite ($C\$H_{0.5}$)	-	0.5	-
Mn_2O_3	0.2	0	0	Gypsum ($C\$H_2$)	-	0.5	0.7
Na_2O	0.9	0.2	0.2	Mayenite ($C_{12}A_7$)	2.2	-	-
K_2O	0.6	0.6	0.2	Dolomite (CMc_2)	-	-	5.8
P_2O_5	0.1	0.2	0	Quartz (S)	-	0.2	0.4
				Gehlenite (C_2AS)	1.3	-	-
LOI	1.4	0.9	2.8	Perovskite (CT)	1.5	-	-
CO_2	0	0.5	2.8	Calcite (Cc)	-	1.2	-
				Periclase (M)	3.2		
				F-Ellestadite ($C_9S_3\$_3$*$CaF_2$)	3.7		
				Bredigite ($Ca_{1.7}Mg_{0.3}SiO_4$)	13.1		

The investigated blend for this study is composed of 40 wt.-% CSA, 20 wt.-% OPC and 40 wt.-% natural anhydrite.

2.2 Hydration experiments and experimental parameters

All hydration experiments were performed at 23°C with a w/c ratio of 0.8. Li_2CO_3 as well as tartaric acid were dissolved in the mixing water before the experiments to avoid inconsistencies due to inhomogeneity during mixing.

The hydration was investigated by means of isothermal heat flow calorimetry using a commercial TAM Air calorimeter combined with custom made internal mixing device. Additionally in-situ XRD measurements were performed on the hydrating pastes using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer in Bragg-Brentano-geometry equipped with a LynxEye detector. The experimental parameters for these measurements are shown in table 2.

Table 2 Measurement parameters for the XRD analysis

X-ray type	Cu K_α (Ni-filtered)
X-ray voltage [kV]	40
X-ray current [mA]	40
Angular range [°2θ]	7 – 54,5
Step size [°2θ]	0.01125
Counting time per step [s]	0.2
Divergence slit opening [°]	0.3
Time resolution [min]	15
Temperature [°C]	23 (water cooled sample holder)

The Rietveld analysis was performed via the fundamental parameter approach using the software TOPAS 5 from Bruker AXS. To allow for an absolute quantification of the present phases the external standard method was used [9], with the external standard being a silicon NIST SRM 640d.

3. Results & discussion

3.1 Heatflow calorimetry

The effect of the addition of Li_2CO_3 to the reference system is displayed via the cumulative heat for the hydration over 48h in figure 1. All chosen dosages of Li_2CO_3 to

the system lead to an increase in the early hydration kinetics.

Figure 1 Heat of hydration for the chosen mix with increasing additions of Li_2CO_3. The Li_2CO_3 content is related to the dry mix mass.

Up to two hours of hydration Li_2CO_3 containing systems reach comparable values in the heat production with about 150 $\pm$ 10 J/g_{solid}. The produced heat in the reference system without addition of Li_2CO_3 only amounts to 70 J/g_{solid}. Afterwards however differences in the hydration kinetics for the Li_2CO_3 systems can be observed. While small additions of Li_2CO_3 (up to 0.45% Li_2CO_3) lead to an overall increased heat output over the whole experimental timeframe of 48h, higher dosages show a negative effect and seem to hinder the further hydration process. After 48h these systems (0.65%, 1.44% & 1.80% Li_2CO_3) even reach lower heat of hydration values than the reference system indicating a lower reaction degree of the anhydrous phases.

In figure 2 the heat flow development for combined systems of Li_2CO_3 and tartaric acid additions are shown. The Li_2CO_3 content in this series was kept constant at 0.45% as this was the dosage with the highest heat production as seen in figure 1.

Figure 2 Heat flow calorimetry for combined Li_2CO_3 & tartaric acid additions to the reference system. The content of the admixtures is related to the dry mix mass.

Even small additions of tartaric acid to the system result in a dormant period in hydration after an initial fast reaction. Increasing the addition of tartaric acid leads to a prolonged duration of this dormant period and additionally expands the duration of the main reaction significantly. The delay of the main reaction attributed to the addition of tartaric acid does not follow a linear trend and is very sensitive to small variations in the acid content. This is especially apparent for the comparison of the 27% and 28% tartaric acid systems.

3.2 in-situ XRD

The development of the ye'elimite content in the hydrating pastes with different admixture dosages is shown in figure 3. As shown ye'elimite dissolution is initially very rapid for the Li_2CO_3 systems without tartaric acid and more rapid than in the reference system. The complete ye'elimite turnover after 30h however is highest for the reference system. The addition of tartaric acid to the mixing water leads to no observable initial dissolution of

ye’elimite and also hinders the hydration of the phase. A higher dosage of tartaric acid in the mixture results here in an increasingly prolonged period of no observable ye’elimite dissolution.

Figure 3 Ye’elimite content in the hydrating pastes with different admixture contents.

In figure 4 the ettringite content in the hydrating pastes is shown. Corresponding to the rapid initial dissolution of ye’elimite in the Li_2CO_3 systems a rapid precipitation of ettringite can be observed. The addition of tartaric acid prevents the formation of ettringite in the pastes and during the dormant periods shown in the calorimetry no ettringite precipitation takes place. Even though the ye’elimite degree of hydration turns out lower in the 0.45% Li_2CO_3 system than in the reference system a higher ettringite content can be observed after 48h. Therefore ettringite formation in this system has to process via another reaction pathway which is also accelerated by the presence of lithium.

Figure 4 Ettringite content in the hydrating pastes with different admixture contents.

4. Conclusions

The addition of Li_2CO_3 leads to an acceleration in the dissolution kinetics of ye'elimite and precipitation kinetics of ettringite. Higher additions of Li_2CO_3 ($\geq$ 0.65%) to the mixture completely prevent any further dissolution of ye'elimite while ettringite precipitation still takes place at a slow rate. Small additions of tartaric acid in combination with Li_2CO_3 result in the occurrence of dormant periods and subsequent precise main reactions. During these main reactions rapid ettringite precipitation corresponding to the fast dissolution of ye'elimite takes place.

Corresponding author:

Julian Johannes Wolf julian.johannes.wolf@fau.de

FAU Erlangen-Nürnberg

Chair of Mineralogy

Schloßgarten 5a

91054 Erlangen

5. References

[1] W. Price, Cementitious materials for the twenty-first century, Proc. Inst. Civ. Eng. - Civ. Eng. 162 (2009) 64–69. doi:10.1680/cien.2009.162.2.64.

[2] H.M. Ludwig, W. Zhang, Research review of cement clinker chemistry, Cem. Concr. Res. 78 (2015) 24–37. doi:10.1016/j.cemconres.2015.05.018.

[3] WBCSD, IEA, Cement Technology Roadmap 2009: Carbon emissions reductions up to 2050, (2009) 36. doi:978-3-940388-47-6.

[4] M.C.G. Juenger, F. Winnefeld, J.L. Provis, J.H. Ideker, Advances in alternative cementitious binders, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 1232–1243. doi:10.1016/j.cemconres.2010.11.012.

[5] E. Gartner, Industrially interesting approaches to “low-CO2” cements, Cem. Concr. Res. 34 (2004) 1489–1498. doi:10.1016/j.cemconres.2004.01.021.

[6] L. Zhang, M. Su, Y. Wang, Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China, Adv. Cem. Res. 11 (1999) 15–21. doi:10.1680/adcr.1999.11.1.15.

[7] F.P. Glasser, L. Zhang, High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions, Cem. Concr. Res. 31 (2001) 1881–1886. doi:10.1016/S0008-8846(01)00649-4.

[8] C. Cau Dit Coumes, M. Dhoury, J.B. Champenois, C. Mercier, D. Damidot, Combined effects of lithium and borate ions on the hydration of calcium sulfoaluminate cement, Cem. Concr. Res. 97 (2017) 50–60. doi:10.1016/j.cemconres.2017.03.006.

[9] D. Jansen, F. Goetz-Neunhoeffer, C. Stabler, J. Neubauer, A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 602–608. doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.004.

Abu Zeitoun, Edrees; Pritzel, Christian; Sakalli, Yilmaz; Trettin, Reinhard

Investigation of hydration of various mixtures of alpha and beta hemihydrate

Abstract

Gypsum based binders are generally based on the reaction between calcium sulfate hemihydrate (HH) and water to form calcium sulfate dihydrate (DH). Often gypsum can be used as a raw material to obtain hemihydrate. In this study, the obtained alpha hemihydrate consists of large crystals that have more or less lattice defects according to its production process while beta hemihydrate is characterize by a large surface area and fast setting time. The dissolution rate and setting time of α-HH are relatively lower than β-HH, therefore, large dihydrate crystals with fewer branches were formed. The dissolving rate of β-HH and nucleation density of the crated dihydrate was very high due to its high surface area. The gypsum stone which created from the hydration process out of α-HH is characterized by its higher compressive strength and slower reaction. In addition, mixtures of α and β- hemihydrate were investigated. It was found that the reaction rate of theses mixtures can be higher than both individual products.

Introduction

Gypsum (calcium sulfate dihydrate) is a natural mineral, and it is one of the oldest minerals used in construction industry due to its existence in nature as a sedimentary layers in large quantity[1–3]. Moreover, it has an important role in building materials where it is used in the production of plaster and gypsum wallboard[3–5]. Generally, gypsum and calcium sulfate based binder have a wide range of uses in building industry such as floor pavement, in ceramic and dental industry as a casting material, as additive in polymer, cement, and food industry[6]. Therefore, the calcium sulfate crystal phases have taken much attention due to its important property as a binder in building material. Five different solid crystalline phases exist in calcium sulfate-water system: the dihydrate ($CaSO_4.2H_2O_{(s)}$), the hemihydrate in α and β forms ($CaSO_4 \cdot 0.5H_2O_{(s)}$) and both phases of Anhydrite, the soluble and insoluble anhydrite, which are symbolized as (AIII-$CaSO_{4(s)}$and AII-$CaSO_{4(S)}$) respectively[4,5]. In nature, the calcium sulfate-water system can be only classified into three different phases as follow, gypsum, hemihydrate and anhydrate[2]. They reported that depending on the dehydration condition different varieties of calcium sulfate were obtained, such as the dehydration process of gypsum to hemihydrate which is called 'plaster of Paris' [7,8]. If the dehydration process is done in humid atmosphere it could produce α-$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O_{2(S)}$, while β-$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O_{(s)}$ in dry atmosphere. In this study, hydration mechanisms of alpha hemihydrate produced from steam autoclave process, beta hemihydrate and different mixtures of both of them were studied using different instrumental techniques. The differential calorimetric analysis (DCA) was used to

determine the reaction heat. The solution phase and the supersaturation point were carried out using ion selective electrode (ISE). Using optical microscopy (OM) the reaction can be observed in-situ and the gypsum crystal can be viewed.

Result and discussion

Heat flow calorimetry was designed to evaluate the hydration kinetic of binding materials. Fig.1a shows the temporal changes in the heat development during the hydration of α and β-HH, denoting that the hydration mechanism occurs via several processes. As shown in Fig.1a the heat rate of β-HH is very high in the beginning of the hydration reaction in compression to α-HH which might due to a very high surface area. Higher surface area leads to very high heat of creating a water film on the surface and fast solving of the first ions. The used alpha hemihydrate consists of larger crystals with a smaller surface compared to the used beta hemihydrate. A technical steam autoclave alpha hemihydrate was used. For the beta hemihydrate a relatively slow reacting technical material was used. With suspension-autoclave alpha hemihydrate a slower reaction is possible and with a finer beta hemihydrate a faster reaction could be observed. The hydration reaction of hemihydrate could be divided in four steps related to the DCA-curve. During the first period the hemihydrate will get humidified and starts solving in water to create a super saturated solution. Because of that, solving the Calcium ion-concentration increases rapidly in the reaction solution. The solving of hemihydrate should be exothermically, because the solubility of hemihydrate decreases with an increase of temperature. During the next step the hydration energy decreases because of seed crystal formation. As higher the Ion-concentration in the reaction solution as more seeds will be created and as faster the seeding takes place. More seed crystals will create a faster reaction later on. During the next period the solving of hemihydrate still goes on while dihydrate crystals will grow. There is no more seed crystal formation observable, the reaction energy is increasing again. During the last period, the retarding period, there is less hemihydrate left for the solving process, so that the solving process could not deliver as much ions which are needed for the growing of dihydrate. At the end any hemihydrate is consumed and the reaction stops. At that point the calcium (and sulfate) concentration in the reaction solution is around the solubility of gypsum. Due to the drying of the free water these ions could create very small gypsum crystals in the structure if the drying is very fast (reaction stopped with acetone or vacuum drying) or it can maintain to an extra crystal growth.

Figure 1: a) heat evolution curve of α and β-HH and b) calcium concentration changes during the hydration of α and β-HH.

It is obvious that the fast solving hemihydrate, the finest particles, will mainly influence the super saturation in the reaction solution and the seeding process. Because of that the first peak of the reaction heat is much higher and the retarding period is shorter in case of beta hemihydrate. The larger particles will mainly influence the growing process of the gypsum crystals, the growing could get slower, because larger hemihydrate crystals could get solved over a longer time period. That's the reason, why the peak of the main reaction is wider in case of alpha-hemihydrate.

The same kinetic steps of β-hemihydrate should be expected during the hydration of α-hemihydrate. But as known from the solubility diagram, α-hemihydrate has a lower solubility than β-hemihydrate, so the hydration steps of α-hemihydrate should be easily identified. To get more information about the hydration mechanism, calcium concentration changes with respect to time was monitored at ambient conditions using Ca-Ion Selective Electrode (ISE) as shown in Fig.1b.

As represented in Fig.1b the hydration process can be divided into several reaction steps as illustrated form the heat development curve in Fig. 1a, based on the calcium ions concentration changes. A rapid increase in the calcium concentration in the first few minutes represents the dissolving process of calcium sulfate hemihydrate. During this process the number of ions in the solution increases until it reaches a maximum when the concentration of these ions is in supersaturation range. The seed crystals start to form because the supersaturation is the driving force for seeds creation, through this process the calcium ion concentration decreases below the supersaturation. Subsequently, the seeds are growing by dragging ions from the solution and it's important to note that within this period no new seeds are formed, because the ions concentration has dropped from the supersaturation range to metastable range which is called Ostwald-Mires range. After 170 minutes it was observed that the ions concentration remained constant which is close to the theoretical solubility value of calcium sulfate dihydrate.

Optical Microscope (OM) measurements were carried out at different time intervals during the hydration process of α and β-hemihydrate in order to obtain more information about the hydration process and the crystal morphology under water. However, after the addition of water to hemihydrate, images were taken every fifteen seconds. The results are shown in Fig. 2 and 3. As shown in Fig. 2, the α-HH crystals were completely hydrated after 240 minutes. The dihydrate crystals were formed into two different structures; needle like structure and dovetailed twins structure. The hydration process for β-HH is faster than the α-HH as shown in Fig.3, due to its finer crystal particles. With optical microscopy the processes mentioned above for the hydration mechanism of alpha and beta hemihydrate could be verified.

a

200 µm

b

200 µm

Figure 2: Hydration of pure steam autoclave α-HH over different hydration time as follow; a- after 30 seconds and b- after 240 minutes.

a

b

200 µm

200 µm

Figure 3: Hydration of pure β-HH over different hydration time as follow; a- after 30 seconds and b- after 100 minutes.

In addition to pure hemihydrates, mixtures with different hemihydrate ratios were also prepared in order to investigate the influence of different particle size on the nucleation and crystal growth mechanisms. As shown in Fig.4a by adding small amount of β-HH to α-HH, the hydration speed increases and only induction period which represent the seeds formation process will be affected by the addition of small particles. While by adding small amount of α-HH to β-HH, the width of the second peak which represent the growth mechanism will be influenced and the heat rate shifts to longer time. In Fig.4b, the calcium concentration changes during the hydration reaction of the pure samples and different mixtures have shown the same behavior as the heat development curves. It can be observed, that a larger amount of beta hemihydrate, which composes of smaller faster solving crystals with a higher surface, are mainly influencing the first periods of the hydration and the increase gradient of the main reaction peak. The peak width of the main reaction is mainly influenced by the alpha hemihydrate.

Figure 4: a) represent the heat evolution curves and b) the Ca-Ion concentration of Steam Alpha and Beta HH with the ratios of 0%, 10%, 50%, 90% and 100%.

Different mixtures of alpha and beta hemihydrate were also investigated using technical beta HH with large particle size compared to the technical beta HH used in the previous measurements. According to the results shown in Fig. 5, it has been observed that, the reaction rate of theses mixtures higher than both individual products.

Figure 5: heat evolution curves of Pure alpha HH, pure beta HH and different mixtures with [1:1], [3:1] and [1:3] alpha:beta HH respectively.

Conclusion

It can be concluded that during the formation of calcium sulfate dihydrate from the hydration of pure calcium sulfate hemihydrate, three phenomena are taking place: dissolving of hemihydrate, creation of seeds crystal in the supersaturation solution and seeds growth. The different phenomena and their appearance during the different reaction steps are given in table 1.

Table 1: phenomena taking place during the hydration of hemihydrate

	first period	secound period	third period	fourth period
solving of hemihydrate				
seed crystal formation				
growth of crystals				

Different types of hemihydrate with different particle size and crystals morphology have been used in this study. It has been observed that a very high surface area leads to very high heat rate of creating a water film on the surface and fast solving of the first ions. From the different mixtures that have been made to explain the influence of particle size on the seed formation and seed growth mechanisms, it was clearly shown that small particles are affecting the seed formation step while the bigger on affects the crystal growth.

References

[1] Camarini G, Pinto MCC, Moura AGd, Manzo NR. Effect of citric acid on properties of recycled gypsum plaster to building components. Construction and Building Materials 2016;124:383–90.

[2] Freyer D, Voigt W. Crystallization and Phase Stability of CaSO 4 and CaSO 4 - Based Salts. Monatshefte fr Chemie / Chemical Monthly 2003;134(5):693–719.

[3] Gupta K, Singh S, Rao MSR. Direct and Facile Room-Temperature Synthesis of Nanocrystalline Calcium Sulfate Dihydrate (Gypsum). Crystal Growth & Design 2016;16(6):3256–61.

[4] Christensen AN, Olesen M, Cerenius Y, Jensen TR. Formation and Transformation of Five Different Phases in the CaSO 4 −H 2 O System: Crystal Structure of the Subhydrate β-CaSO 4 ·0.5H 2 O and Soluble Anhydrite CaSO 4. Chem. Mater. 2008;20(6):2124–32.

[5] Lou W, Guan B, Wu Z. Dehydration behavior of FGD gypsum by simultaneous TG and DSC analysis. J Therm Anal Calorim 2011;104(2):661–9.

[6] Pritzel C, Trettin R, Sakalli Y. Investigation of the hydration of hemihydrate with microscopic methods. European Microscopy Congress 2008:561–2.

[7] Ballirano P, Melis E. Thermal behaviour and kinetics of dehydration of gypsum in air from in situ real-time laboratory parallel-beam X-ray powder diffraction. Phys Chem Minerals 2009;36(7):391–402.

[8] Freyer D, Voigt W. Can mixtures of α-und β-hemihydrates be quantified by means of thermoanalysis 2009. ZKG INTERNATIONAL 2009;62.

For further information please contact:

Edrees Abu Zeitoun
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
57076 Siegen
abuzeitoun@chemie.uni-siegen.de

Dr. rer. nat. Christian Pritzel

Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
57076 Siegen
pritzel@chemie.uni-siegen.de

Prof. Dr. Reinhard Trettin

Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
57076 Siegen
trettin@chemie.uni-siegen.de

Dreuse, H., Zier H.-W., Nowak S., Dovgun, M., et.al.

Zur praktischen Anwendung von Schaumgips

1. Einleitung

Im Rahmen eines Forschungsprojektes wurden ein geschäumter Gipsbaustoff - SULFOAM - sowie dessen Technologien zur Herstellung und Verarbeitung / Anwendung entwickelt.

An 2 Praxisbeispielen sollen die Ergebnisse vorgestellt werden. Im Beitrag wird auf die maschinelle Applikation sowie die experimentelle Erprobung des Schaumbaustoffes eingegangen. Dabei handelt es sich zum einen um die Herstellung einer horizontalen Verfüll- und Ausgleichsschicht in Holzbalkendeckenkonstruktionen. Diese soll sowohl wärmedämmende Funktionen erfüllen als auch den Brandschutz verbessern. Eine Anwendung wird im Bereich der Kaltdachsanierung gesehen. Zum anderen wurde der Schaumbaustoff zur Verfüllung von sanierungsbedürftigen sulfathaltigen Mauerwerken (insbesondere Verfüllung mehrschaliger Mauerwerke) erprobt.

Für die horizontale Applikation sind bei der Sanierung und Instandsetzung von Bauwerken häufig Deckenkonstruktionen (Dachgeschoss, Kaltdächer) vorzufinden, die weder brandschutz- noch wärmetechnisch ausreichend dimensioniert sind. Außerdem werden als Ausgleichs-, Trittschall- oder Dämmschicht unter Estrichsystemen fast ausschließlich Styroporplatten (z.B. EPS-Platten) verlegt. Diese sind kaum recycelbar und sowohl physiologisch als auch ökologisch bedenklich. EPS-Platten bieten keinen Brandschutz und können bei Erosionszerfall hochgiftige Flammschutzmittel freisetzen.

Bisher wurden für die Sanierung von sulfathaltigen Mauerwerken scheinbar verträgliche Verfüll- und Verpressmaterialien vor allem auf Basis von Zementen mit hohem Sulfatwiderstand und /oder hydraulischen Bindemittelsystemen eingesetzt. In den letzten 15 Jahren konnte eine deutliche Zunahme von Schäden an mit Gipsmörteln oder gipshaltigen Mörteln errichtetem Mauerwerken nach Sanierungsmaßnahmen festgestellt werden. Teilweise mussten Gebäude bzw. Gebäudeteile abgerissen werden. [1]

Für diese Anwendungen fehlen materialverträgliche, ökologische, physiologisch unbedenkliche und recycelbare Produkte sowie eine Technologie zur Herstellung und Applikation.

2. Eigenschaften, Technologien und die Verarbeitung / Anwendung des geschäumten Gipsbaustoffes

2.1. Eigenschaften

Für die Anwendungen darf der Schaumbaustoff bei leichter Verarbeitbarkeit vor Ort und schnellem Erreichen der Zielparameter weder hohe Lasten noch erhebliche zusätzliche Feuchte in das Bauwerk eintragen. Die speziellen Eigenschaften der erforderlichen Bindemittelsysteme werden durch Erarbeitung neuartiger Technologien, wie einer definiert durchgeführten künstlichen Alterung, zielgerichtet erzeugt.
In der Anwendung zeigt sich die hervorragende Eignung des Schaumbaustoffes zur:

- Erhöhung des Wärmeschutzes in Wohn- und Wirtschaftsräumen als energieeffiziente Wärmedämmung zur Einsparung wertvoller Ressourcen und zur Umweltschonung,
- Erhöhung des Brandschutzes bei der Ertüchtigung von Dachgeschossen in Altbauten,
- Instandhaltung, Sanierung und Aufwertung vorhandener Bausubstanz aus statischer und bauphysikalischer Sicht,
- materialverträglichen Sanierung sulfathaltiger Bauwerke und Bauteile (insbesondere Verfüllung mehrschaliger Mauerwerke) und
- Wohnklimaregulierung als physiologisch unbedenklicher, recycelfähiger und schadstofffreier Baustoff.

2.2. Technologien

Für die Erprobung der Technologien wurden verschiedene Schaumgipsmischungen auf der Basis unterschiedlicher Bindemittel (künstlich gealterter Stuckgips und Calciumsulfatcompound) entwickelt. In Abhängigkeit der Anwendungen (horizontale Ausgleichs- / Dämmschicht oder Hohlraumverfüllung Mauerwerk) wurden die Wasser/Bindemittel-Werte, die Frischmörteldichten und daraus resultierend die Druckfestigkeiten eingestellt. Insbesondere beim künstlich gealterten Material konnte der Wasseranspruch erheblich reduziert werden.

Für die Herstellung und Verarbeitung von Schaumgips wurden Anlagen (Fassungsvermögen 1 m³ und 0,3 m³) zur maschinellen Erzeugung und Verarbeitung des Schaumbaustoffes entwickelt. Diese mobilen kleintechnischen Schaumgipsanlagen arbeiten im Chargenbetrieb. Die Anlagen bestehen jeweils aus einem Mischaggregat für den Bindemittelleim, einem Schaumgenerator und einer Fördereinrichtung.

In der Abbildung 1 ist die Mischanlage (Volumen von ca. 1 m³), in der der Bindemittelleim und nach Schaumzugabe der Gipsschaum hergestellt werden, dargestellt.

Abb. 1:

1 m³ Mischanlage mit vertikal angeordneter Mischwelle

Die Abbildung 2 zeigt die Zuführung des separat hergestellten Schaumes zum Bindemittelleim in der Mischanlage.

Abb. 2:

Zuführung des separat hergestellten Schaumes zum Bindmittelleim

Die Funktionalität dieser Anlagen wurde im Forschungsprojekt mit 2 Rezepturen, an unterschiedlichen Demonstratoren und unter verschiedenen baustellentauglichen Bedingungen getestet. Für die 1 m³ Anlage wurden Förderwege bis 45 m und Förderhöhen bis 15 m erfolgreich erprobt.

2.3 Verarbeitung / Anwendung

Die Verarbeitung / Anwendung sowie anschließende Bewertungen des geschäumten Baustoffes erfolgten im kleintechnischen Maßstab an Demonstratoren. Es wurden sowohl für die horizontale Applikation als auch für die Applikation in Mauerwerke Demonstratoren hergestellt, deren Aufbauten praxisnahen Bedingungen entsprachen. Die Demonstratoren dienten u.a. zur Bewertung des Austrocknungsverhaltens, des Haftverbundes und der Verträglichkeiten des Schaumgipses im Kontakt.mit anderen Baustoffen.

2.3.1 Demonstratoren horizontale Verfüll- und Ausgleichsschicht

Für die Demonstrationsstrecken zur Erprobung der Anwendung als horizontale Verfüll- und Ausgleichsschicht wurden Holzbalkendeckenkonstruktionen mit typischen im Bestand vorhandenen Konstruktionsdetails hergestellt. Die Größen und Aufbauten variierten. Exemplarisch wurden nachfolgende Konstruktionsdetails ausgeführt:

- Demonstratoren mit den Abmaßen 2 x 2 m² mit Deckenbalken aus Nadelholz,
- Demonstratoren mit den Abmaßen 2 x 2 m² mit Deckenbalken aus aufbereitetem Eiche-Altholz und
- Demonstrator mit dem Abmaß 4 x 8 m² mit Deckenbalken aus Nadelholz.

Die Demonstratoren wurden mit verschiedenen praxisüblichen Verfüllmaterialien ausgebildet. Hier kamen z.B. Lehmstaken, Perlite, Flusskies, Sand und Lehmschüttung zur Anwendung. Mit diesen Untergründen sollten u.a. der Verbund des

Schaumbaustoffes sowie die variierenden Saugfähigkeiten und somit den Einfluss auf das Austrocknungsverhalten simuliert werden.

Die Ergebnisse des Forschungsprojektes zeigten, dass der Einsatz eines Bindemittelcompounds für die horizontale Applikation eine Alternative zum gealterten Bindemittel bietet. Bei der horizontalen Applikation sind die Anforderungen an niedrige Wasser/Bindemittel-Werte nicht so hoch. Weiterhin wird mit einem konfektionierten Bindemittel, welches gleichzeitig als Fließestrich fungiert, eine innovative und wirtschaftliche Variante bei der Anwendung des Schaumbaustoffes als Ausgleichs- und Dämmschicht unter Calciumsulfatfließestrichen möglich.

Die Verfüllung der Holzbalkendemonstratoren erfolgte mit der Mischanlage mit einem maximalen Verarbeitungsvolumen von 1 m^3. Der maximale Förderweg betrug 45 m. Hierbei bestand der Anspruch, dass sich trotz des langen Förderweges die Frischmörteldichten des geschäumten Materials nicht signifikant verändern. Darüber hinaus war es unklar, ob mit den Leistungsparameter der konzipierten 1 m^3 Mischanlage diese Fördermengen zu bewältigen sind.

Für die Anforderungen an den Schaumbaustoff für horizontale Verfüllungen wurden die festgelegten Zielgrößen erreicht. Die Trockenrohdichten lagen bei 400 und 500 g/dm^3, die Festigkeit bei 0,5 - 1 N/mm^2.

Geringe Dichteveränderungen bei einer Förderlänge von 45 m wurden durch entsprechende Rezepturanpassungen (Verhältnis Bindemittelleim / Schaum) wieder ausgeglichen.
Die nachfolgenden Abbildungen zeigen beispielhaft einen Demonstrator (Lehmstaken - historischer Aufbau) vor der Verfüllung und einen Demonstrator mit unterschiedlichen Deckenaufbauten während des Verfüllvorganges.

Abb. 3:

Demonstrator mit Lehmstakenfüllung und Deckenbalken aus Nadelholz vorbereitet für die Verfüllung mit Schaumgips

Abb. 4:

Verfüllung des Demonstrators (unterschiedliche Aufbauten) mit Schaumgips über einen Förderschlauch mit einer Länge von 45 m

Neben der Applikation über eine Förderlänge von 45 m wurde der Pumpvorgang in eine Höhe von 15 m getestet. Auch hier wurden die entsprechenden Zielvorgaben der Dichten und Festigkeiten erreicht.

2.3.2 Demonstratoren Verfüllverhalten / Haftverbund

Für die Applikationsversuche in Mauerwerkswände wurden Demonstratoren aus Kalkstein- und Sandsteinmauerwerk hergestellt. Das Natursteinmaterial ist mit einem Gipsmörtel vermauert und verfugt worden. Das mehrschalige Mauerwerk wurde im Inneren mit hohlräumig liegenden Bruchsteinen verfüllt. In diese Zwischenräume erfolgte die Applikation des Schaumbaustoffes durch Vergießen (drucklos) in dafür vorgesehene Öffnungen auf der Oberseite und über Verpresstutzen (Packer), die sich seitlich am Mauerwerk befanden. Die Erprobung erfolgte sowohl mit der 1 m³ als auch mit der 0,3 m³ Mischanlage.
Als Bindemittel wurde der speziell vorbehandelte (gealtert) Gips verwendet. Der Wasser/Bindemittel-Wert betrug 0,35.
Insbesondere bei der Verfüllung über Verfüllstutzen (Druck von 1-2 bar) war unklar, inwieweit die Porenstruktur und somit die Dichten des Schaumbaustoffes beeinflusst werden. Bei Nachuntersuchungen wurden keine relevanten Einschränkungen festgestellt.

Die Abbildungen 5 und 6 zeigen den verfüllten Demonstrator und einen Ausschnitt (Bohrkerndetail Kontaktzone Schaumgips – Kalkstein) aus diesem.

Abb. 5 und 6:

Schnitt durch den verfüllten Kalksteindemonstartor und Detail aus dem entnommenem Bohrkern mit einer Kontaktzone Kalkstein / Schaumgips

2.3.3 Weitere Untersuchungen

Für die Untersuchungen zum Schallschutz wurden weitere Demonstratoren (typischer Deckenaufbauten für Holzbalkendecken in Dachgeschossen von Altbauten) mit und ohne Verfüllung mit Schaumgips erstellt. An diesen Verbundaufbauten Untersuchungen zum Nachweis der Eignung als Schallschutz (Luft- und Trittschalldämmung von Decken) durchgeführt. Der Demonstrator mit Schaumgipsfüllung erreichte die Anforderungen nach DIN EN 4109 T1 01-2018. [2]

An einem weiteren Demonstrator (typischer Deckenaufbauten für Holzbalkendecken in Dachgeschossen von Altbauten mit Schaumgipsverfüllung) erfolgten orientierende Brandversuche nach der Einheitstemperaturzeitkurve (ETK). Die Installation der Messtechnik erfolgte gemäß DIN EN 1363-1 [2] sowie in Anlehnung an DIN EN 1365-2 [3]. Zur Erfassung der Temperaturverteilung wurden zusätzlich max. 10 Thermoelemente installiert. Beim Brandversuch konnte eine Feuerwiderstandsklasse F120 nachgewiesen werden.

Mit verschiedenen Methoden (Darr-Methode, Erfassung der Luftfeuchtigkeit in den Poren, die Feuchteerfassung mit hf-Sensoren und die TDR-Methode) wurde nachgewiesen, dass die Austrocknung im Bereich der Holzbalkendecken in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen und Schichtdicken in Zeiträumen von 1 bis 4 Wochen erfolgt.

Das Austrocknungsverhalten der verfüllten Mauerwerksdemonstratoren ist abhängig vom verwendeten Steinmaterial, der Hohlräumigkeit, der Mauerwerksdicke und den Umgebungsbedingungen. Die Trocknung dauerte hier bis 3 Monate.

4. Zusammenfassung

Der entwickelte Schaumgips (SULFOAM) besteht je nach Anwendung aus einem konfektionierter Estrichcompound oder ein künstlich gealterten Stuckgips und einem Tensidschaum. Zur Eigenschaftsverbesserung wurden modifizierende Zusätze eingesetzt.
Die Anwendungen beziehen sich auf die schallschutz-, brandschutz- und wärmtechnische Ertüchtigung von Holzbalkendecken im Altbau und die Hohlraumverfüllung von calciumsulfathaltigen Mauerwerken.
Für die Applikation wurde eine transportable technische Anlage entwickelt. Diese besteht aus einem Mischaggregat und einem Schaumgenerator, die im Charchenbetrieb arbeiten. Der Einbau des Schaumgipses erfolgt über einen Förderschlauch. Förderstrecken ebenerdig über 45 m und senkrecht bis in eine Höhe von 15 m sind nachgewiesen worden. An den Demonstratoren wurde eine stabile Verbindung zum Bestand (Holz- und Mauerwerkskonstruktionen) und ein durch den Systemaufbau erforderliches Austrocknungsverhalten des Schaumgipses nachgewiesen.
Untersuchungen zum Schallschutz und zum Brandverhalten konnten eine signifikante Verbesserung der ertüchtigten Deckenbalkenkonstruktionen belegen.
In der Tabelle 1 sind die Eigenschaften des Schaumgipses aufgeführt. Die Zielgrößenwerte sind von der jeweiligen Anwendung abhängig und variabel einstellbar.

Tab.: 1: Eigenschaften des Schaumbaustoffes je nach Anwendung

Festmörteleigenschaften	Zielgröße
Trockenrohdichte	0,4 bis 1,2 g/cm^3
Druckfestigkeit*	1 bis 4 N/mm^2
Wärmeleitfähigkeit	0,11 bis 0,25 W/mK
Brandverhalten	A1, nicht brennbar

5. Literatur

[1] Zier, H.-W., Dreuse, H.: Gipsmörtel und Gipsstein in Bauwerken – Probleme und Ansätze für die Sanierung, Natursteinsanierung Stuttgart 2012, Tagungsband, S. 9-23
[2] DIN EN 4109 T1 01-2018: Schallschutz im Hochbau - Teil 1: Mindestanforderungen
[3] DIN EN 1363-1: Feuerwiderstandsprüfungen - Teil 1: Allgemeine Anforderungen
[4] DIN EN 1365-2: Feuerwiderstandsprüfungen für tragende Bauteile - Teil 2: Decken und Dächer

GEFÖRDERT VOM
Bundesministerium für Bildung und Forschung
HighTech MatBau
Neue Werkstoffe für urbane Infrastrukturen

Ansprechpartner/ Autoren:

Dipl.-Ing. Heike Dreuse
heike.dreuse@mfpa.de
MFPA Weimar
Coudraystr. 9, 99423 Weimar

Dr.-Ing. Hans-Werner Zier
hans-werner.zier@mfpa.de
MFPA Weimar
Coudraystr. 9, 99423 Weimar

Dr.-Ing. Saskia Nowak
saskia.nowak@uni-weimar.de
Bauhaus - Universität Weimar
F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Coudraystr. 11, 99423 Weimar

M. Sc. Maxim Dovgun
maxim.dovgun@casea-gips.de
CASEA GmbH
Pontelstraße 3, 99755 Ellrich

Autoren: Nowak, S.; Dovgun, M.; Dreuse, H.; Fischer, H.-B.

Calciumsulfat-Bindemittel für Schaumbaustoffe zur Verwendung als Dämmstoff oder zur Mauerwerksverfüllung

1 Einleitung

Im Rahmen des BMBF-geförderten Forschungsprojektes SULFOAM wurden Schaumbaustoff-Mischungen auf Calciumsulfatbasis (→ Schaumgips) entwickelt, die anwendungsspezifisch verschiedenen Anforderungen gerecht werden. Zum einen gelang es, einen geschäumten Gipsbaustoff herzustellen, der wärmedämmende und brandschutzrelevante Eigenschaften aufweist und zur horizontalen Verfüllung von Holzbalkendecken sowie als Ausgleichsschicht verwendet werden kann. Zum anderen wurde ein Schaumgips entwickelt, der für die Hohlraum-Verfüllung von mehrschaligem, gipshaltigem Mauerwerk sehr gut geeignet ist. Der Verfüllmörtel zeichnet sich insbesondere durch seine Materialverträglichkeit zum umgebenden Mauerwerk und Stabilität im feuchten Zustand aus sowie durch einen geringen Trocknungsbedarf.

Eine schnelle Austrocknung war eine der Hauptanforderungen an beide Baustoffsysteme. In umfangreichen systematischen Untersuchungen im Labor- und kleintechnischen Maßstab sowie unter Baustellenbedingungen wurden Gipsbindemittel und Additivkombinationen erforscht, um den Trocknungsbedarf zu minimieren. Bei fließfähiger bis selbstnivellierender Konsistenz zeichnen sich die Binder durch einen so geringen Wasserbedarf aus, wie er nie zuvor erreicht wurde.

Die Schaumbaustoffe werden in einem zweikomponentigen Verfahren hergestellt, indem der Binderleim mit einem separat hergestellten Tensidschaum maschinell vermischt wird. (s.a. „Praktische Anwendung von Schaumgips“ in diesem Tagungsbd)

Abb. 1: zweikomponentiges Verfahren zur Herstellung von Schaumgips; von li. n. re.: Stuckgipsleim inkl. Additive, Tensidschaum, geschäumter Leim, erhärteter Schaumgips

2 Schaumgips – wissenschaftlich-technische Ausgangssituation

Während bereits eine Vielzahl zementärer und anderer mineralisch gebundener Produkte als Leicht- und Sanierungsbaustoff etabliert ist, sind nur wenige Veröffentlichungen und Patente bekannt, die geschäumte bzw. porosierte Gipsprodukte beschreiben. Porosiert wird durch Gasbildung reagierender Stoffe, wie einer Cobalt-Verbindung unter Freisetzung von Hydrogenperoxid [15], einem Harnstoff [14] oder einem aufschäumbaren Dispersionspolymer in Verbindung mit einem Treibmittel [13]. Bezeichnet werden die geschäumten Produkte als Gipsschaumstoff, Gipsschaum, Schaumgips oder Schaummörtel. Die beschriebenen Verwendungen beziehen sich auf

Akustik-Deckenelemente und Leichtbau-Trennwände zum Schallschutz. Außerdem ist von einem Polymerdämmstoff zur REA-Gips-Entsorgung die Rede [3, 7]. Gipsbindemittelleim lässt sich überdies durch Aluminiumpulver sowie mittels Calciumcarbonat und Citronensäure unter Freisetzung von CO_2 aufschäumen.

Ein Gipsbaustoff, der durch Untermischen von Schaum herzustellen ist, ist bislang nicht auf dem Markt, obwohl in „Der Baustoff Gips“ von 1978 [2] ein Gipsfeinkornbeton beschrieben wird, der mittels Schaum die Fertigung von Leichtbau-Wandplatten ermöglicht. Analogien bezüglich des Herstellungs- und Einfüllverfahrens in Mauerwerk gibt es zur Herstellung eines zementären Injektionsschaummörtels nach Stark, Mielke, Stürmer [16], der allerdings nicht für sulfathaltiges Mauerwerk geeignet ist.

Schaumgips zur Herstellung von Ausgleichsschichten und zum Verfüllen von Holzbalkendecken hat gegenüber zementgebundenen Produkten deutliche ökonomische und ökologische Vorteile – nicht zuletzt im Hinblick auf CO_2-Emission und Primärenergieverbrauch sowie einen zügigeren Bauablauf infolge der Möglichkeit, auch über größere Höhen (z.B. 15 m) zu pumpen, den selbstnivellierenden Eigenschaften und der schnellen Trocknung, Begeh- und Belegbarkeit.

3 Herausforderungen der Mischungskonzipierung

Für die beschriebenen Anwendungen sollte Calciumsulfat-Halbhydrat aufgrund seiner hohen Reaktivität genutzt werden. Die Verwendung von Beta-Halbhydrat (bzw. Stuckgips) ist unter ökonomischen Gesichtspunkten besonders interessant. Doch ist der Wasserbedarf dieses Bindemittels für eine verarbeitbare Konsistenz naturgemäß so hoch, dass damit weder relevante Festigkeiten noch akzeptable Trocknungszeiten zu realisieren wären. Aus diesem Grund galt es, zuerst den Wasseranspruch drastisch zu senken. Dies konnte im Wesentlichen

a) durch eine gezielte künstliche Alterung von industriellem Stuckgips und
b) durch Zugabe hochwirksamer PCE-Fließmittel

erreicht werden.

Abgesehen von der Umsetzung einer technisch nutzbaren künstlichen Alterung waren u.a. folgende Herausforderungen zu bewältigen:

- Finden eines Schaumbildners hoher Stabilität (minimale Schaumzerstörung beim Vermischen mit dem Gipsbinderleim und während der bis zu 45minütigen Verarbeitungszeit).
- Nachweis, dass sich die mit dem Schaum eingebrachten Luftporen nicht negativ auf das Trocknungsverhalten auswirken.
- Erforschen einer Additivkombination zur Herstellung eines verarbeitbaren Gipsbinderleimes bei sehr geringer Zugabewassermenge, die keine negativen Wechselwirkungen mit dem Tensidschaum aufweist. Besonders vakant waren dabei PCE-Fließmittel und Verzögerer.
- Untersuchen verschiedenster Möglichkeiten seitens Bindemittel und Zusätze zur weiteren Konsistenzverbesserung bei minimalem Wasser/Bindemittel-Wert (W/B)

- Umgang mit thixothropen Eigenschaften des Leimes infolge geringer Wassermenge und relativ hoher Fließmittelmenge
  → Anpassen der Mischzeiten des Leimes
  → Finden eines geeigneten Rühraggregates zum Vermischen von thixotropem Leim mit Schaum
  → Übliche Konsistenzmessverfahren ungeeignet, um zerstörungsarme Mischbarkeit mit Schaum vorauszusagen
- Ermittlung des optimalen Rohdichte/Festigkeit-Verhältnisses (ausreichende Eigenfestigkeit im anhaltend feuchten Zustand bei Mauerwerksverfüllung bzw. Begehbarkeit der horizontalen Verfüllungen). Begrenzende Parameter hierfür sind
  - maximal mögliche Schaummenge, Sedimentationsstabilität, Volumenstabilität und Raumbeständigkeit, gutes Haftvermögen
  - homogene Verteilung der Luftporen im Schaumgips und geeignete, stabilisierende Schaumstruktur
  - stabile Gipsstege hinsichtlich ausreichender Dicke sowie guter Ausbildung der Gipskristalle bei vollständiger Hydratation (Hydratationsgrad HG = 1)
- Entwicklung von Schaumgipsmaschinen zur Herstellung reproduzierbarer Schaumgipseigenschaften

4 Ausgewählte Ergebnisse

4.1 Künstliche Alterung von Stuckgipsen zur Herstellung eines verarbeitbaren Leimes mit geringer Wassermenge

Es wurden Halbhydrat-Bindemittel unterschiedlicher Herstellung und Chargen sowohl in produktionsfrischem Zustand als auch verschieden definiert gealtert untersucht (Tab. 1). Das bevorzugte Alterungsregime führt zur Verringerung der benetzbaren Oberfläche, Reduzierung des Kornzerfalls, Vergröberung des Materials bzw. Verringerung des Feinstanteils durch Veränderung der Korngrößenverteilung, ohne dass sich durch die Feuchtebeaufschlagung Dihydrat bildet. Die Alterung führt zu einem umso geringeren Wasseranspruch (W/B), je Anhydrit III-haltiger der Ausgangs-Stuckgips (SG) ist. Das bedeutet, dass Halbhydrat, welches aus der alterungsbedingten Umwandlung von Anhydrit III mit Luftfeuchtigkeit entsteht, einen besonders geringen Wasseranspruch aufweist.

Tab. 1: Spezifische Oberfläche nach BET und Einstreumenge von Halbhydraten unterschiedlicher Qualität

Bindemittel	Anhydrit III [%]	BET [m²/g]	W/B aus Einstreumenge	möglicher W/B für Leim mit PCE 1 für f >= 180 mm
Kocher-SG	3,02	7,2	0,75	0,70
Kocher-SG 48 h gealtert	0,00	3,1	0,71	**0,50**
Drehofen-SG C1	20,27	8,3	0,75	0,70
Drehofen-SG C1 14 d gealtert	0,00	2,9	0,58	**0,35**
Alpha-Halbhydrat	0,00	0,9	0,37	0,20

Anhand der erzielten W/B-Werte nach der Alterung ist ersichtlich, dass die BET-Oberfläche nicht alleiniger Einflussfaktor auf den Wasseranspruch ist. Ein verringerter Kornzerfall wirkt sich ebenfalls günstig aus. [8-12]

4.2 Zur Wirkungsweise und zu den Wechselwirkungen der Additive mit dem Tensidschaum

Es stellte sich heraus, dass die bevorzugten Schaumbildner mit den PCE-Fließmitteln trotz integriertem Entschäumer der Marktprodukte gut harmonieren. Auch bei hoher Dosierung von PCE waren im Rahmen der Messgenauigkeit keine signifikanten Auswirkungen auf die Schaum- oder Leimrohdichte erkennbar. Bei moderater PCE-Dosierung, die zu einer verarbeitbaren Leimkonsistenz mit Fließmaßen >= 180 mm führten, entstanden jedoch Probleme aufgrund der thixotropen Eigenschaften des wasserarmen Stuckgipsgemisches. Damit einher gingen Ungenauigkeiten beim Vermischen, die sich an unzureichend reproduzierbaren Festkörpereigenschaften zeigten. Darüber hinaus erwies sich das zu rasche Abbinden des Leimes vor der Schäumung als problematisch. Daher wurden verschiedene Verzögerer untersucht. Zusammenfassend wurde dabei Folgendes beobachtet:

- Die Verwendung von Zitronensäure erwies sich als ungeeignet aufgrund schlechterer Verarbeitbarkeit des Tensid-Schaumes, Bluten von ungeschäumten und geschäumten Stuckgipsleimen bei höherer Dosierung und Ausbildung von Klümpchen. Mit und ohne PCE wirkt sich Zitronensäure günstig auf die Fließfähigkeit von ungeschäumtem Leim aus.
- Der Verzögerer Retardan® verringert die Verflüssigungswirkung von PCE und wirkt sich ungünstig auf die Schäumung von PCE-verflüssigtem Stuckgips aus (erhöhte Trockenrohdichte, z.B. ρ_R 0,45…0,50 $\rightarrow$ 0,65 kg/dm³)
- Die verzögernde Wirkung von PCE-Fließmitteln verstärkt die Wirkung der Verzögerer bei moderaten W/B-Werten von 0,60…0,80. Bei gealterten Halbhydraten ist die Verzögerung von PCE-Fließmitteln noch deutlicher [10]. Doch bei sehr geringen W/B-Werten von 0,30…0,41 wirken sich auch hohe Dosiermengen von PCE-Fließmitteln kaum bzw. nicht verzögernd auf geschäumten Leim aus.
- Weißkalk-Hydrat CL90 verbessert die Fließmittelwirksamkeit:
  z.B.: ungeschäumt: 120 $\rightarrow$ 240 mm geschäumt: 150 $\rightarrow$ 200 mm
- Die Schaumbildung ist unabhängig vom pH-Wert.

Auf der Grundlage der Untersuchungen zur Alterung und Additivwirksamkeit im geschäumten Baustoff wurde ein gealterter Drehofen-Stuckgips mit einem W/B-Wert von 0,35 für die Verfüllung verschiedener Mauerwerke im kleintechnischen Maßstab (Mauerwerksdemonstratoren) verwendet. Hiermit und durch die Wahl eines noch wirksameren PCE-Fließmittels (PCE 2) konnte der Stuckgipsleim auch unter Baustellenbedingungen reproduzierbar mit einem Fließmaß von 220 ± 10 mm eingestellt werden. Es wurde ein Verzögerer gewählt, der das Fließmaß nicht beeinflusst und die Schaumbildung nur leicht reduziert.

Die Praxisversuche, in welchen u.a. 3 mehrschalige Mauerwerksdemonstratoren von oben und mit Packern verfüllt wurden, haben gezeigt, dass die im Labor ermittelte Verzögerermenge auf das 5fache erhöht werden muss, um die notwendige offene Zeit von mindestens 40 min zu erreichen. Die höhere Mischenergie, kühle Außentem-

peraturen (z.B. 10 °C), der aufgebrachte Druck durch Pumpen durch die Packer sowie geringe Schlauchdurchmesser führen zu einer Beschleunigung. Die relativ hohen Mengen an Verzögerer und PCE-Fließmittel sind für die Schaumgipsanwendung immer noch rentabel.

4.3 Einfluss des Tensid-Schaumes auf die Eigenschaften von Schaumgips

4.3.1 Einfluss Tensidschaum auf die Konsistenz

Wenngleich die Leime nach einer Schaumzugabe ein geringeres Fließmaß aufweisen, wirkt sich eine Erhöhung der Schaumanteile bis zu 60 V-% (Schaum:Leim = 1,5:1) kaum auf das mittels Hägermann-Trichter ermittelte Fließmaß aus. Dennoch sind die Leime nach der Schäumung merklich besser verarbeitbar. Sie sind selbstverlaufend, pumpfähig und verteilen sich auch in kleinste Hohlräume.

Tab. 2: Einfluss von Schaum und W/B-Wert auf die Fließfähigkeit, Untersuchung von Mischungen zur Mauerverfüllung; gealterter Drehofen-Stuckgips - 2. Charge „fein", PCE 2, VZ, CL90 und weitere ZM

W/B	Fließmaß f [mm]
ungeschäumt	
0,35	260,0
0,33	210,0
geschäumt: Schaum : Leim = 1:1,2	
0,35	230,0
0,33	212,0
geschäumt: Schaum : Leim = 1:1	
0,35	233,5
0,33	227,5

4.3.2 Rohdichte und Festigkeit und deren Verhältnis

Die verwendeten Schaumbildner liegen als Suspension vor. Durch Variation des Wirkstoff/Wasser-Verhältnisses und der Mischintensität können unterschiedliche Schaumdichten hergestellt werden, die sich neben dem W/B-Wert auf die Dichte des geschäumten Leimes und die Trockenrohdichte auswirken (Tab. 4). In Vorversuchen wurde ermittelt, dass eine Schaumdichte von etwa 0,03 kg/dm³ geeignet ist. Durch Variation des Volumenverhältnisses von Schaum zu Binderleim kann gezielt die Trockenrohdichte und damit auch die Festigkeit des erhärteten Schaumbaustoffes projektiert werden. Die Festigkeit ist darüber hinaus von der Art des Binders abhängig, der sich für die beiden Anwendungsbereiche unterscheidet. Dabei wurde für die horizontale Verfüllung bzw. Ausgleichsschicht bei geringst möglicher Schaumgips-Rohdichte von 0,4-1,2 kg/dm³ eine Festigkeit von etwa 1-4 N/mm² angestrebt. Für die Mauerwerksverfüllung hingegen war entscheidend, reproduzierbar ein gerade noch stabiles Gefüge aus Gipsstegen zwischen den schauminduzierten Luftporen zu erzeugen. Es hat sich gezeigt, dass hierfür Druckfestigkeiten von 1,00 ± 0,05 N/mm² ausreichend sind. (s. Abb. 2)

Es wurden verschiedene Einflussgrößen untersucht, die zu einer Verbesserung des Rohdichte/Festigkeit-Verhältnisses ρ/β_D (Abb. 2) durch Erhöhung der Stegqualität (= Eigenfestigkeit des Gipses ohne Luftporen) beitragen. Neben W/B-Wert und Art und Qualität des Bindemittels führt eine Erhöhung der Zugabemenge von PCE-Fließmittel

bei vergleichbarer Porosität zu höheren Festigkeiten. Die deutliche Festigkeitssteigerung ist bei ungeschäumten Gipsproben gut zu beobachten. Dies gilt jedoch nur bei moderaten Verzögerermengen, bei welchen eine Erhöhung der PCE-Dosierung z.B. zu einer Steigerung von ρ/β_D um 23 % führt. Unter Baustellenbedingungen, die höhere Verzögerermengen erfordern, liegt die Steigerung nur noch bei 10 % und verschlechtert sich bei weiterer Verzögerer-Erhöhung. Im Vergleich dazu kann die Verwendung bestimmter Verzögerer aber auch eine höhere Gipsfestigkeit bewirken.

Tab. 3: Beispiele aus Vorversuchen zur Mischungskonzipierung von Schaumgips für horizontale Verfüllungen und Ausgleichsmörtel

Probe	W/B	Schaum-dichte [kg/dm³]	Schaum/ Leim - Verhältnis	Frischmörtel-rohdichte [kg/dm³]	Fließ-maß f [mm]	Trocken-rohdichte [kg/dm³]	Biegezug-festigkeit [N/mm²]	Druck-festigk. [N/mm²]
M1	0,35	0,028	1:1	1,00	232	0,83	1,49	3,98
M2	0,35	0,033	2:1	0,60	160	0,50	0,50	1,09
M7	0,45	0,028	1:1	0,92	310	0,71	0,95	2,29
M8	0,45	0,031	2:1	0,58	219	0,49	0,40	0,93

Abb. 2: Frischmörtelrohdichte und Trockenrohdichte, Biege- und Druckfestigkeit von Prismen (4x4x16 cm³) nach 7 d mit zunehmendem Schaumanteil. Werte für ungealterten Drehofen-Stuckgips mit W/B = 0,50 und moderater Dosiermenge an PCE 1 (quadratische Markierung) und für gealterten Drehofen-Stuckgips mit W/B = 0,35 und relative hoher PCE 1-Menge (runde Markierung). Beide mit vergleichbarer, verarbeitbarer Konsistenz von f = 180…220 mm.

Bei zu großem Schaumanteil oder zu großen Luftporen bei zu geringer Schaumdichte ist die Stegbildung zwischen den Poren unzureichend. Um trotz der herstellungsbedingten Schwankungen ein reproduzierbar stabiles Schaumgipsgefüge sicherzustellen, wurde letztendlich der Schaumanteil für den Schaumgips zur Mauerverfüllung von 50 auf 44 % reduziert (Abb. 3).

Abb. 3: ESEM-Aufnahmen Schaumgipsgefüge, li.: teilweise unzureichend zusammenhängende Gipsstege zwischen schauminduzierten Luftporen bei Schaum/Leim-Verhältnis = 1:1, re.: reproduzierbar stabiles Gipsgefüge mit Luftporen bei Schaum/Leim-Verhältnis = 1:1,2

5 Zusammenfassung

Im Ergebnis des Forschungsprojektes SULFOAM stehen Schaumbaustoffmischungen für die Anwendung als horizontale Dämmstoffschicht mit Brandschutzeigenschaften sowie als materialverträglicher Verfüllstoff für calciumsulfathaltiges Mauerwerk zur Verfügung. Das besondere Know How liegt in dem äußerst geringen Wasseranspruch, der bei fließ- und pumpfähiger Verarbeitung einen besonders geringen Trocknungsbedarf verursacht.

Dies wurde hauptsächlich durch eine gezielte Alterung von Stuckgips sowie der Verwendung von hochwirksamem PCE-Fließmittel erreicht. Unterstützend wirkt die Zugabe von Weißkalkhydrat. Der größte Alterungseffekt, d.h. in diesem Fall der geringste W/B-Wert lt. Einstreumenge, stellt sich an A III-reichen Stuckgipsen ein.

Während PCE-Fließmittel entgegen den Erwartungen gut in Kombination mit Tensidschaum harmoniert, waren hinsichtlich eines geeigneten Verzögerers umfassendere Untersuchungen notwendig, da sich ungünstige Wechselwirkungen mit dem Schaum und tw. dem PCE ergaben. Besonders Carbonsäuren erwiesen sich für Schaumgips als wenig geeignet. Aus mehreren Gründen sind baustellenseitig relativ hohe Verzögerermengen notwendig. Diesbezüglich sind Verzögerer zu wählen, welche insbesondere in Kombination mit hohen PCE-Dosierungen zu keinem starken Festigkeitsverlust führen.

Im Labor konnte eine verarbeitbare Schaumgips-Mischung mit einem Wasser/Bindemittel-Verhältnis W/B = 0,30 hergestellt werden. Für die Praxisversuche wurde mit 0,35 gearbeitet. Gegenüber dem üblichen W/B-Wert von ungealterten Stuckgipsen von 0,75…0,80 ist dies ein außerordentlicher Projekterfolg.

6 Literatur

[1] Auras, M. u. Zier, H.-W. (Herausgeber): Gipsmörtel im historischen Mauerwerk und an den Fassaden, WTA-Schriftenreihe Heft 30, WTA-Publications, 2008

[2] Autorenkollektiv: Der Baustoff Gips, 1. Aufl., Institut für Baustoffe der Bauakademie der DDR, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1978

[3] Bertsch, K.; Meinhardt, S.: Schaumgips – Eine Möglichkeit zur Entsorgung von REA-Gips, FhG-Berichte (1990).3, pp.31-35

[4] Dreuse, H. u. Zier, H.-W.: Sanierungsmöglichkeiten mit sulfathaltigem Material, IFS Bericht 35/2010, Herausgeber Institut für Steinkonservierung e.V. Mainz, 2010, S. 57-62

[5] Dreuse, H., Zier, H.-W.: Hinterfüll- und Ergänzungsmörtel für gipshaltige Putz- und Stuckflächen sowie für Stuckornamentik, Tagungsband Weimaer Gipstagung 2014

[6] Industrieverband WerkMörtel e.V. und Industriegruppe Estrichstoffe im Bundesverband der Gipsindustrie e.V. (Hrsg.): Leichtausgleichsmörtel unter Fließestrichen, Merkblatt 8, Berlin 2014

[7] König, N.: Schaumgips oder Gipsschaum? Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten, Bauphysik 15 (1993) 2, S. 33-36

[8] Fischer, H.-B.; Müller, M.; Nowak, S.: Calciumsulfate und Luftfeuchtigkeit (Calcium sulfates and air humidity), ZKG Internat. 60 (2007) 2, S.48-54

[9] Nowak, S.: Alterung von Calciumsulfatphasen – physiko-chemische Feuchteaufnahme und Einfluss auf die Reaktivität; Dissertation Bauhaus-Universität Weimar, Weimar 2012

[10] Nowak, S.: Beeinflussung der Eigenschaften verflüssigter Calciumsulfatbindemittel durch eine Alterung – Verzögerungswirkung, Vortrag ibausil, Weimar 2012

[11] Nowak, S.; Fischer, H.-B.: Mechanismen der Alterung – Wasserdampfaufnahme und Auswirkung auf die Reaktivität von Calciumsulfatbindemitteln, 1. Weimarer Gipstagung, Weimar 2011, S. 25-34

[12] Nowak, S.; Fischer H.-B.: Zum Sorptionsverhalten abbindefähiger Calciumsulfatphasen, ibausil Bd. 1, Weimar 2006, S. 1-0791 – 1-0799

[13] Patent DE 10 2004 043 968 A1: System und Verfahren zur Erzeugung eines aufgeschäumten gipshaltigen Materials, 2006

[14] Patent DE 39 09 083 C1: Gipsschaumstoff mit poriger Struktur, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung, 1990

[15] Patent EP0040399 B1: Schaumgipsformkörper und Verfahren zu ihrer Herstellung, 1983

[16] Stürmer, S.: Injektionsschaummörtel für die Sanierung historischen Mauerwerkes unter besonderer Berücksichtigung bauschädlicher Salze, Diss., Weimar 1997

GEFÖRDERT VOM Bundesministerium für Bildung und Forschung

HighTech MatBau
Neue Werkstoffe für urbane Infrastrukturen

Ansprechpartner

Dr.-Ing. Saskia Nowak
saskia.nowak@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11, 99423 Weimar

Dipl.-Ing. Heike Dreuse
heike.dreuse@mfpa.de
MFPA Weimar
Coudraystr. 9, 99423 Weimar

M.Sc. Maxim Dovgun
maxim.dovgun@casea-gips.de
CASEA GmbH
Pontelstraße 3, 99755 Ellrich

Dr.-Ing. Hans-Bertram Fischer
hans-bertram.fischer@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11, 99423 Weimar

Pritzel, C.; Holder, A.; Trettin, R.

Bildung von Anhydrit und totgebranntem Gips

1. Abstract

In den meisten technisch hergestellten calciumsulfatbasierten Bindemitteln werden verschiedene Zusatzmittel eingesetzt um bestimmte technische Eigenschaften zu beeinflussen. Hierbei gibt es Zusatzmittel, welche die Keimbildung der Reaktion verändern und andere, welche auf das Kristallwachstum einwirken. Einige Zusatzmittel wirken auch auf beide Prozesse. Ein solches Beispiel ist der häufig eingesetzte Verzögerer Zitronensäure.
Um die Wirkweise der Zitronensäure besser zu verstehen, wurde der Zugabezeitpunkt variiert. Hierbei sollte eine Zugabe zu Beginn der Reaktion mit einer Zugabe nach der Keimbildung verglichen werden. Eine Zugabe deutlich nach dem Einsetzen des Kristallwachstums ist nicht sinnvoll, da dies praktisch nicht relevant ist. Setzt das Kristallwachstum ein, so beginnt die Festigkeitsentwicklung und die später zugegebene Zitronensäure müsste in das sich entwickelnde Gefüge eingerührt werden. Dabei würde dieses Gefüge wieder zerstört und die Festigkeitsentwicklung würde erheblich gestört.
Um den geeigneten Zugabezeitpunkt festzulegen, welcher abhängig vom eingesetzten Halbhydrat ist, wurde die Wärmeflusskalorimetrie eingesetzt.
Untersucht wurden unter anderem die Morphologie des gebildeten Dihydrats, die Calciumkonzentration in der Reaktionslösung und die Reaktionswärmeentwicklung.
Es hat sich gezeigt, dass der Zugabezeitpunkt der Zitronensäure einen erheblichen Einfluss auch die Kristallmorphologie hat. Damit die verzögernde Wirkung der Zitronensäure optimal zum Tragen kommt, muss die Zugabe zu Beginn der Reaktion erfolgen. Hieraus lassen sich Rückschlüsse zur Wirkungsweise der Zitronensäure ziehen. Wird die Zitronensäure direkt zugegeben, so werden Calcium-Ionen länger in der Lösung gehalten und die Verzögerung ist größer. Dies legt eine calciumkomplexierende Wirkung der Zitronensäure zumindest zu Anfang der Reaktion nahe. Die Morphologie der gebildeten Dihydratkristalle wird von Zitronensäure erheblich beeinflusst. Es bilden sich kürzere Kristalle mit einem größeren Durchmesser. Die Zitronensäure belegt die schnellst wachsende Fläche der Gipskristalle und hemmt deren Wachstum. Es liegt daher nahe, dass die Zitronensäure nur solange Calcium-Ionen komplexiert, bis Gipskristalle zur Verfügung stehen. Wenn sich Gipskristalle bilden, wird vermutlich das Calcium aus den Citrat-Komplexen freigesetzt und dadurch die Konzentration in der Lösung erhöht. Die dabei „frei werdende“ Zitronensäure belegt dann die entsprechende Kristallfläche und beeinflusst somit die Morphologie des gebildeten Gipses. Diese Morphologie sorgt für eine Senkung der Druckfestigkeit verglichen mit der Referenz. Das Kristallwachstum wird geringfügig verlangsamt. Um diese Theorien zu überprüfen wurden auch Dihydratimpfkristalle in Kombination mit Zitronensäure eingesetzt. Die Morphologie der Impfkristalle wird genauso beeinflusst wie die der bei der Hydratation von Halbhydrat neu gebildeten Dihydratkristalle.

2. Einleitung

Für die verschiedenen Anwendungen gipsbasierter Bindemittel, wie z.B. Estrich, Gipskartonplatten, Stuck, Formengipse oder Zwischenwandplatten werden unterschiedliche

technische Eigenschaften benötigt und oft mittels Zusatzmitteln eingestellt. Typische Beispiele sind Zitronensäure als Verzögerer und Kaliumsulfat oder Impfkristalle als Beschleuniger. Häufig werden Mischungen verschiedener Zusatzmittel eingesetzt um die benötigten Eigenschaften exakt einstellen zu können, auch Mischungen aus Beschleunigern und Verzögerern sind keine Seltenheit. Manche Zusatzmittel wirken auf die Keimbildung andere auf das Kristallwachstum, manche, so wie Zitronensäure auf beides. Es stellt sich die Frage, wie solche Zusatzmittel wirken, wenn der erste Mechanismus, die Wirkung auf die Keimbildung, ausgeschlossen wird, indem das Zusatzmittel erste nach der Keimbildung zugegeben bzw. aktiviert wird. Außerdem können einige Zusatzmittel miteinander Wechselwirken. Es besteht demnach das Potential Wechselwirkungen zu verringern, wenn alle Zusatzmittel die im Wesentlichen auf das Kristallwachstum wirken, erst später aktiviert werden.

Die Reaktion von Halbhydrat mit Mischungen von Kaliumsulfat, Zitronensäure und Impfkristallen wurde im Folgenden ebenso untersucht wie die spätere Zugabe von Zitronensäure.

3. Experimentelles und Ergebnisse

Da eine Theorie zur Wirkweise von Zitronensäure (CA) besagt, dass Zitronensäure Calcium-Ionen komplexieren kann, liegt es nahe die Calciumkonzentration in der Reaktionslösung zu messen. Dies erfolgte mit Hilfe der calciumsensitiven Elektrode. Die Messung erfolgte zunächst für die Hydratation von reinem Halbhydrat und wird mit Messungen unter Einfluss verschiedener Zusatzmittel verglichen. Abbildung 1 zeigt das Resultat. Es zeigt sich, dass Zitronensäure länger Calcium in der Lösung hält, während Kaliumsulfat zu einem schnelleren Absinken der Calciumkonzentration führt. Letzteres ist sofort nachvollziehbar, da die Sulfatkonzentration erhöht wird, was zu einer schnelleren Gipsbildung führt. Das Ergebnis für die Zitronensäure lässt darauf schließen, dass die Zitronensäure zunächst Calcium bindet, dieses aber im Laufe der Reaktion freigibt. Dies bestätigt die Theorie, dass sich zunächst ein Calciumcitrat bildet. Im späteren Verlauf der Reaktion belegt die Zitronensäure die C-Achse des wachsenden Gipskristalls und gibt das Calcium-Ion dabei frei. Es stellt sich die Frage, wie sich die Zitronensäure verhält, wenn sofort Gipsflächen zur Verfügung stehen.

Abb. 1: Einfluss von Zitronensäure und Kaliumsulfat auf den Calciumgehalt der Reaktionslösung während der Hydratation von Halbhydrat

Zunächst wurde die Wärmeentwicklungsrate der Hydratation mittels Wärmeflusskalorimetrie verfolgt. Hierbei zeigt sich, dass die Zugabe von Impfkristallen die Induktionsperiode unterdrückt, während diese Periode durch Zitronensäure erheblich verlängert wird. Die Kombination aus beidem sorgt dafür, dass das Maximum der Reaktionswärmeentwicklung zur gleichen Zeit auftritt. Es ist jedoch bemerkenswert, dass die Reaktionswärmeentwicklung während der Induktionsperiode nicht auf einen Wert nahe Null abfällt. Es findet also vermutlich ein langsames Kristallwachstum statt. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Zitronensäure die am schnellsten wachsende Kristallfläche belegt, die verbleibenden Kristallflächen wachsen dann entsprechend langsamer. Abbildung 2 zeigt diesen Sachverhalt.

Abbildung 2: Wärmeentwicklung der Hydratation von Halbhydrat unter Zugabe von Impfkristallen und/oder Zitronensäure

Die Morphologieänderung des bei der Hydratation von Halbhydrat gebildeten Dihydrates wurde zusätzlich mittels REM untersucht. Es zeigt sich, dass das Dihydrat bei der Hydratation ohne Zusätze stark verzweigte Kristallnadeln bildet, die alle etwa die gleiche Größe aufweisen (Abb. 3). Mit Impfkristallen können zwei Kristallgenerationen beobachtet werden, solange nicht zu viele Impfkristalle zugegeben werden (Abb. 4). Bei sehr hohen Konzentrationen von Impfkristallen kann die Bildung neuer Gipskristalle aus der übersättigten Reaktionslösung unterdrückt werden. Solch hohe Konzentrationen an Gipskristallen haben technisch jedoch keine Relevanz.
Vorherige Messungen zeigten, dass eine höhere Konzentration von Calcium-Ionen zu einer größeren Verzweigungsdichte der gebildeten Gipskristalle führte, während bei einer erhöhten Sulfationenkonzentration weniger verzweigte Kristalle ausgebildet wurden. Gipskristalle, die durch das Mischen von verschiedenen Konzentrationen von Calciumchlorid- und Natriumsulfat- Lösungen erzeugt wurden, bestätigten dieses. Es wird vermutet, dass bei einer relativ höheren Sulfationenkonzentration zunächst Sulfatketten gebildet werden, an die sich dann das Calcium anlagert. Im umgekehrten Fall lagern sich zunächst Calciumionen mit sehr kleine Sulfatcluster oder Sulfationen zusammen, danach werden weitere Sulfationen angelagert. Dadurch, dass nicht primär Sulfatketten gebildet werden, kommt es zu mehr Verzweigungen. Wenn Zitronensäure zunächst Calciumionen bindet, verschiebt sich das Calcium zu Sulfatverhältnis hin zum Sulfat. Nachgewiesen wird dieses durch eine Erhöhung der Sulfationenkonzentration in der Lösung, bei der Hydratation von Halbhydrat, durch Alkalisulfate [10]. Demnach

müsste Zitronensäure für die Bildung von weniger verzweigten Kristallen sorgen. Zitronensäure beeinflusst die Morphologie der gebildeten Gipskristalle in der Art, dass kürzere Kristalle, die weniger Verzweigungen aufweisen, entstehen. Vergleiche Abbildung 5 und 6, wobei Abbildung 6 das Ergebnis in Anwesenheit von Impfkristallen zeigt. Hier kann festgestellt werden, dass beide Kristallgenerationen die typische Morphologie wie sie mit Zitronensäure entsteht aufweisen.

Abb. 3: Alpha-Halbhydrat Hydratisiert (nach 4 Std.)

Abb. 4: Alpha-Halbhydrat mit Dihydrat Impfkristallen hydratisiert (nach 4 Std.)

Abb. 6: Alpha-Halbhydrat mit 0,2% Ca hydratisiert (nach 4 Std.)

Abb. 7: Alpha-Halbhydrat mit Dihydrat Impfkristallen und 0,2% CA hydratisiert (nach 4 Std.)

Wird Zitronensäure nach der Keimbildung zugegeben, so sollten kürzere Kristalle auftreten, welche jedoch mehr Verzweigungen aufweisen als wenn die Säure direkt zugegeben wird. Dies konnte mittels REM festgestellt werden (vergl. Abb. 8 und 9). Bei späterer Zugabe steigt die Verzweigungsdichte der Kristalle wieder an.

Abb. 8: Hydratisiertes HH pur (4 Std.)

Abb. 9: Hydratisiertes Halbhydrat mit CA, Zugabe nach 5 Minuten

Um sicherzustellen, dass Zitronensäure Calciumionen bindet, wurde eine Calciumchlorid-Lösung mit Zitronensäure vermischt und die Ca-Ionenkonzentration gemessen, nach einiger Zeit wurden Gipskristalle zugegeben. Zum Vergleich wurde eine Messung durchgeführt bei der die Gipskristalle direkt zugegeben wurden.

Es zeigt sich, dass die Calciumkonzentration bei Zugabe von Dihydrat ansteigt. Dies beweist, dass Zitronensäure zunächst Calciumionen bindet und diese in Anwesenheit von Dihydrat freigibt. Abbildung 10 zeigt das Ergebnis der Messung mit der calciumsensitiven Elektrode.

Abb. 10: Messung der Ca-Ionenkonzentration in Anwesenheit von CA und Dihydratkristallen

4. Diskussion und Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass Zitronensäure sowohl auf die Kristallkeimbildung als auch auf das Kristallwachstum wirkt. Zunächst scheint die Zitronensäure Calcium zu Komplexieren und dieses Calcium später wieder freizusetzten. Die Zitronensäure belegt im späteren Verlauf die am schnellsten wachsende Kristallfläche und sorgt somit für kürzere Kristalle. Dadurch, dass das Calcium - Sulfatverhältnis zunächst in Richtung einer höheren Sulfatkonzentration verschoben wird, sinkt die Verzweigungsdichte der Kristalle. Wird Zitronensäure verspätet zugegeben, so wird die Verzweigungsdichte nicht herabgesetzt, die Kristalle werden jedoch kürzer.

Literatur

[1] Mieke Van Der Leeden, Gerda Van Rosmalen, Kees De Vreugd, Geertjan Witkamp; Einfluß von Additiven und Verunreinigungen auf Kristallisationsprozesse; Chem.-Ing.-Tech. 61, Nr.5 (1989)

[2] Th. Mallon; Die Verzögerungswirkung von Gipsverzögerern verschiedener chemischer Zusammensetzung in Abhängigkeit vom pH-Wert des Gipses; Zement-Kalk-Gips; Jahrgang 41 Nr.6 (1988)

[3] Y. Sakalli, C. Pritzel, R. Trettin; Akustische Untersuchung des Einflusses der Kristallmorphologie auf die Festigkeitsentwicklung von Dentalgipsen; Monographie zur GDCh Jahrestagung der Fachgruppe Bauchemie 2006; GDCh-Monographie Bd. 36; Karlsruhe (2006)

[4] V. Thole; Ermittlung des Hydratationsendes von Gipsbindemitteln mittels Temperatur-Zeit-Kurven bei Raumtemperatur; ZKG; Nr. 2; Jahrgang 47 (1994)

[5] Thomas Koslowski; Zitronensäure ein Verzögerer für Gips; Dissertation; Aachen (1983)

[6] E. C. Combe, D. C. Smith; The effects of some organic acids and salts on the setting of gypsum plaster I. acetates; J. appl. Chem. Vol. 14 (1964)

[7] E. C. Combe, D. C. Smith; The effects of some organic acids and salts on the setting of gypsum plaster II. tatrates; J. appl. Chem. Vol. 15 (1965)

[8] D. Bosbach; M. F. Hochella Jr.; Gypsum Growth in the Presence of Growth Inhibitors: A Scanning Force Microscopy Study; Chem. Geol. 132 (1996)

[9] G. Forg; Einfluß von verschiedenen Verzögerern auf die Kristallisation und die Festigkeiten von Stuckgipsen; Zement-Kalk-Gips; Jahrgang 42, Nr.5 (1989)

[10] C. Pritzel; Calciumsulfathydrate - Reaktionen in wässrigen Medien und Charakterisierung der Produktmorphologie sowie deren Einfluss auf technische Parameter; Dissertation; Siegen (2011)

Ansprechpartner:

Dr. rer. nat. Christian Pritzel
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
57076 Siegen
pritzel@chemie.uni-siegen.de

Anika Holder
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
57076 Siegen

Prof. Dr. Reinhard Trettin
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
57076 Siegen
trettin@chemie.uni-siegen.de

Riechert, C.; Fischer, H.-B.

Hydratation puzzolanhaltiger Calciumsulfat-Komposit-Bindemittel

- Wirksamkeit verschiedener Verzögerer -

Einleitung und Problemstellung

Calciumsulfatbaustoffe sind weit verbreitet, werden allerdings aufgrund der geringen Feuchtebeständigkeit nur im Innenbereich ohne permanente Feuchtebelastung eingesetzt. Bereits geringe Baufeuchten (<0,5 M.-%) führen zu starken Festigkeitsverlusten von bis zu 60 % gegenüber getrockneten Produkten.

Die Feuchtebeständigkeit der erhärteten Calciumsulfate kann durch die Beimischung hydraulischer und puzzolanischer Stoffe erhöht werden. Diese puzzolanhaltigen Calciumsulfat-Komposit-Bindemittel werden auch als Gips-Zement-Puzzolan-Bindemittel (kurz: GZPB) bezeichnet. Sie bestehen aus 3 Komponenten: einem abbindefähigen Calciumsulfat (sulfatische Komponente), einer zementären (=kalkspendenden) und einer puzzolanischen (=kalkaufnehmenden) Komponente. Bei gut abgestimmten Rezepturen erhärten diese Bindemittel rissfrei. Zudem kann durch die Bildung von zusätzlichen Hydratationsprodukten wie Ettringit und C-(A)-S-H-Phasen die Feuchtebeständigkeit gegenüber reinen Calciumsulfaten deutlich erhöht werden.

Bei der Verwendung von Halbhydraten als Calciumsulfatkomponente steifen die GZPB sehr schnell an, so dass die Systeme für die meisten Anwendungsfälle verzögert werden müssen, um eine Verarbeitung zu ermöglichen. Die Wirkung von Verzögerern sind vielschichtig und Gegenstand zahlreicher Untersuchungen in unterschiedlichen Bindemittelsystemen. Im Gips-Zement-Puzzolan-System konnten keine Veröffentlichungen gefunden werden, in welchen die Effekte unterschiedlicher Verzögerer untersucht wurden. Lediglich der Einsatz von Verzögerern wurde erwähnt (z.B. [1-3]).

Grundsätzlich bewirkt die Verzögererzugabe entweder eine Behinderung der Auflösung eines oder mehrerer, fester Ausgangsstoffe oder eine Hemmung der Ausfällung von einem oder mehreren Reaktionsprodukten wie z.B. der Hydrate [4]. Dieser Wirkung können verschiedenen Mechanismen zu Grunde liegen, welche einzeln oder auch in Kombination auftreten können. So ist es möglich, dass die Verzögerer die Calciumionenkonzentration in der Lösung durch Komplexbildung reduzieren. Oder sie adsorbieren an der Bindemitteloberfläche und bilden dort eine Hülle oder auch schwer lösliche Verbindungen, welche die weitere Hydratation behindern. Möglich ist zudem eine Adsorption und eine damit verbunden inhibierte Kristallkeimbildung [5].

Verwendete Materialien und Versuchsdurchführung

Um einen ersten Überblick über die Wirksamkeit der Verzögerer im GZPB-System zu erhalten, wurde der Einfluss von 3 unterschiedlichen, in der Praxis häufig eingesetzten Zusätzen auf den Versteifungsbeginn untersucht:

L(+)Weinsäure

Hierbei handelt es sich um einen organischen Verzögerer (α-Hydroxycarbonsäure), welcher sowohl in zementären als auch in calciumsulfatbasierten System eingesetzt wird. Weinsäure zeigt im reinen Calciumsulfatsystem, insbesondere im basischen Milieu, eine gute Verzögererleistung. Je nach Anwendung und pH-Wert sind 0,1-0,5 % übliche Dosierungen.

Retardan P

Retardan P ist ein Calciumsalz der N-Polyoxymethylenaminosäure [6] und wird als hocheffizienter Abbindeverzögerer in Calciumsulfatsystemen eingesetzt. Es wird eine Dosierung von 0,01-0,02 % für die Verwendung in reinen Calciumsulfatsystemen empfohlen [7].

Tetrakaliumpyrophosphat (TKPP)

Tetrakaliumpyrophosphat ist ein anorganischer Verzögerer, welcher hauptsächlich im zementären Bereich als Langzeitverzögerer verwendet wird. Die Wirkung von TKPP beruht hauptsächlich auf der Behinderung der Hydration der Zementpartikel durch die Bildung von schwerlöslichem Calciumphosphat auf deren Oberfläche [8]. Bei Untersuchungen in zementären Systemen zeigte TKPP eine sehr ausgeprägte Verzögerung bei einer Dosierung von 0,1-0,4 %.

Gips-Zement-Puzzolan-Bindemittel (GZPB)

Als Calciumsulfatkomponente für die GZPB-Mischungen wurde Stuckgips (SG) verwendet. Der Stuckgips bestand im frischen Zustand zu 91 % aus Halbhydrat und wurde durch Alterung stabilisiert, so dass kein AIII mehr vorhanden war. Als zementäre Komponente kam ein Portlandzement CEM I 52,5 R zum Einsatz. Bei den Puzzolanen handelte es sich um ein alumosilikatisches (Puzzolan P1) und ein silikatisches Puzzolan (Microsilica). Die Untersuchungen erfolgten bei konstantem Puzzolan-Zement- Verhältnis von 1,5. Die chemische Zusammensetzung kann der Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung

Bez.	SiO2 [%]	Al2O3 [%]	CaO [%]	MgO [%]	Fe2O3	K2O [%]	Na2O	TiO2 [%]	SO3 [%]
Stuckgips (ICP)	0,2	0,1	37,8	0	0,2	0,04	0,01	0	54,1
CEM I 52,5 R (ICP)	20,1	5,6	64,1	1,3	2,9	0,5	0,1	0,26	3,0
Puzzolan P1	53,1	40,8	0,2	0,2	1,3	0,6	0,06	2,4	0,1
Microsilica	98,2	0,2	0,2	0,1	n.b.	0,2	0,1	n.b.	n.b.

Der Versteifungsbeginn wurde mittels Messerschnitt-Methode gemäß DIN 13279-2 (2004) ermittelt. Die Verzögerer wurde in das Zugabewasser gegeben und aufgelöst, bevor das Bindemittel beigemischt wurde. Die Dosierung erfolgte in 2 Mengen (0,05 % bzw. 0,5 % bezogen auf die Bindemittelmenge für alle 3 Verzögerer). Darüber hinaus wurden ebenfalls die unverzögerten Mischungen als Referenzen untersucht. Die Wasser-Bindemittel-Werte wurden für die Untersuchungen mit Verzögerer entsprechend den unverzögerten Mischungen belassen.

Für die Untersuchung wurde ein faktorieller Versuchsplan mit den in Tabelle 2 festgelegten Parametern verwendet.

Tabelle 2: Einflussgrößen und Faktorstufen für den Versuchsplan

Einflussfaktor	Faktorstufe (-1)	Faktorstufe (+1)
A: Stuckgipsanteil [%]	35	65
B: Puzzolanart	Puzzolan P1	Microsilica
C: Verzögerermenge [% bez. auf Bindemittel]	0,05	0,5

Ergebnisse

Für die unverzögerten Mischungen ergaben sich die in Tabelle 3 dargestellten Versteifungszeiten. Der Versteifungsbeginn war bei Verwendung des alumosilikatischen Puzzolans zu geringfügig früheren Zeitpunkten. Zudem versteiften die Mischungen mit steigenden Stuckgipsanteil schneller. Der Versteifungsbeginn war bei allen GZPB- Mischungen früher als bei dem reinen Stuckgips (SG) erreicht.

Tabelle 3: Versteifungsbeginn der unverzögerten Mischungen

Mischungen	Einstreumenge w/b [-]	Versteifungsbeginn (VB)
100 % SG	0,58	15:30
35 % SG +MS ohne VZ	1,59	9:00
65 % SG +MS ohne VZ	1,18	7:30 min
35 % SG +P1 ohne VZ	0,83	8:00 min
65 % SG +P1 ohne VZ	0,67	6:30 min

Auf den Versteifungsbeginn wirken sich die 3 betrachteten Verzögerer sehr unterschiedlich aus. In Tabelle 4 sind die gefundenen Regressionspolynome vermerkt. Die grafische Darstellung dieser Polynome erfolgt in den Abbildungen 1 bis 3.

Tabelle 4: Regressionspolynome zur Berechnung des Versteifungsbeginns in Abhängigkeit des verwendeten Verzögerers (kodiert)

Verzögerer-art		Regressionspolynome	Adj R^2	Standard-abweichung
Weinsäure	VB [min] =	165,9 – 48,9 B + 135,2 C – 47,25 BC	0,99	4,5 min
Retardan P	VB [min] =	95,38 + 19,63 A + 64063 C + 20,38 AC	0,99	8,7 min
TKPP	√VB [min] =	3,38 – 0,28 A + 0,24 B + 0,53 C	0,94	0,8-1,5 min*

* Durch die Transformation erfolgt die Berechnung der Standardabweichung in Abhängigkeit der gewählten Faktorstufe.

Bei der Verwendung von ***Weinsäure*** zeigte sich der Versteifungsbeginn lediglich abhängig von der verwendeten Verzögerermenge und der Puzzolanart, nicht jedoch von der Stuckgipsmenge (vgl. Abbildung 1). Zudem wurde eine Wechselwirkung zwischen Verzögerermenge und Puzzolanart erkannt. Bei niedriger Dosierung der Weinsäure unterschieden sich der Versteifungsbeginn in Abhängigkeit der Puzzolanart nicht signifikant (Microsilica: 29±4,5 min; Puzzolan P1: 32±4,5 min). Bei hoher Dosierung hingegen war der Versteifungsbeginn bei den Mischungen mit dem alumosilikatischen Puzzolan P1 mit 6,6 Stunden (397±4,5 min) gegenüber denen mit silikatischen Puzzolan (VB: 205±4,5 min) über 3 Stunden später.

Abbildung 1: Einfluss von Weinsäure auf den Versteifungsbeginn [min]
links: Mischung mit P1; rechts: Mischung mit Microsilica (Modell)

Bei den Mischungen, welche mit ***Retardan P*** verzögert wurden, waren lediglich die Stuckgips- und die Retardanmenge sowie deren Wechselwirkung signifikant. Die verwendete Puzzolanart wirkte sich nicht auf den Versteifungsbeginn aus (vgl. Abbildung 2). Bei niedriger Dosierung des Verzögerers ergab sich ein Versteifungsbeginn von 29±8,7 min unabhängig von der Stuckgipsmenge in der Mischung. Bei hoher Dosierung versteiften die Mischungen mit 65 % Stuckgipsanteil erst nach 200 min, bei der Mischung mit 35 % Stuckgips hingegen bereits nach 120 min. Bemerkenswert war auch die deutlich geringere Effizienz des Retardans im GZPB- System gegenüber der in reinen Calciumsulfatsystemen. Bei niedriger Dosierung wurde die für reine Calciumsulfate empfohlene Menge bereits um über das Doppelte überschritten, bewirkte aber lediglich eine Verzögerung von rund 25 Minuten gegenüber den unverzögerten Mischungen. Bei einer Zugabe von 0,5 %, dem 25fachen der empfohlenen Menge (!), war die Verzögerungsleistung gegenüber Weinsäure ebenfalls geringer.

Abbildung 2: Einfluss von Retardan P auf den Versteifungsbeginn [min] (Modell)

Beim Einsatz von ***TKPP*** zur Verzögerung der GZPB-Mischungen zeigte sich selbst bei hoher Dosierung nur ein geringer Verzögerungseffekt (vgl. Abbildung 3). Es ergaben sich Abhängigkeiten von allen 3 Haupteinflussgrößen ohne signifikante Wechselwirkungen. Allerdings bewirkte eine Zugabe von 0,05 % TKPP keine signifikante Verzögerung des Versteifungsbeginns gegenüber den unverzögerten Mischungen. Erst bei höherer Dosierung von 0,5 M.-% konnte eine signifikante Verzögerung erreicht werden. Der späteste Versteifungsbeginn ergab sich für die Mischung mit 35 % Stuckgipsanteil unter Verwendung von Microsilica (19,5±1,5 min). Hier wurde der Versteifungsbeginn um lediglich 10 min gegenüber der Mischung ohne TKPP verzögert. Auch eine Erhöhung der Dosierung auf bis zu 2 M.-% führte zu keiner deutlichen Verbesserung der Verzögerungsleistung (23 min).

Dies ist bemerkenswert, da bei Zementleimen, welche mit 0,4 M.-% TKPP verzögert wurden, der Erstarrungsbeginn (allerdings bestimmt nach DIN EN 196-3 mit dem Vicat-Gerät) von 5 Stunden ohne TKPP auf bis zu 36 Stunden verzögert wurde [9].

Abbildung 3: Einfluss von TKPP auf den Versteifungsbeginn [min]
links: unter Verwendung von Puzzolan P1
rechts: unter Verwendung von Microsilica

Zusammenfassung

Die hier durchgeführten Untersuchungen sollten der ersten Orientierung zum Einsatz von Verzögerern im Gips-Zement-Puzzolan-Bindemitteln dienen. Die Untersuchungen der Versteifungszeiten ergaben deutlich unterschiedliche Verzögerungsleitungen der betrachteten Verzögererarten. Zudem konnte festgestellt werden, dass auch die GZPB-Zusammensetzung die Wirkung der Verzögerer beeinflusst.

Die Zugabe von Weinsäure ermöglichte eine effiziente Verzögerung im GZPB-System. Allerdings muss hier der Einfluss der Weinsäure auf andere Eigenschaften, insbesondere auf die Raumbeständigkeit der GZPB, näher untersucht werden. In [10] wurde beschrieben, dass Weinsäure in einer basisch eingestellten Calciumsulfatlösung (pH 10-11) vollständig deprotoniert und teilweise mit Calcium komplexiert in Lösung vorlag. In Untersuchungen zur Wirkung von Weinsäure im System der Calciumsulfoaluminatzemente zeigte sich, dass diese die Bildung und auch die Morphologie des Ettringits beeinflusste [11]. Zudem kann Weinsäure nicht nur Calcium- sondern auch Aluminiumionen komplexieren sondern auch die Keimbildung von Ettringit behindern [12]. Für die Hydratation und rissfreie Erhärtung der GZPB spielt sowohl die Calciumionenkonzentration in der Lösungsphase als auch die Verfügbarkeit von Aluminium (zur Ettringitbildung) eine entscheidende Rolle. In weiterführenden Untersuchungen muss deshalb geklärt werden, ob die veränderte, chemische Zusammensetzung der Lösungsphase die raumbeständige Erhärtung der GZPB negativ beeinflusst.

Retardan erscheint für den Einsatz in GZP-Bindemitteln prinzipiell geeignet, allerdings ist für eine ausgeprägte Verzögerung eine im Vergleich zu reinen Calciumsulfaten höhere Dosierung notwendig. Dies erklärt sich vermutlich durch die geringe Effizienz von Retardan bei hohen pH-Werten. In [13] führten pH-Werte von über 12 in Calciumsulfatsystemen zu einer drastischen Verschlechterung der Verzögerungsleistung von Retardan. Da in den hydratisierenden GZPB dieser pH-Wert aufgrund der zementären Komponente in kurzer Zeit überschritten wird, ist dies wahrscheinlich ursächlich für die verminderte verzögernde Wirkung.

Tetrakaliumpyrophosphat zeigte die geringste Effizienz im GZPB-System. Während bei der Verwendung von Portlandzement TKPP eine sehr ausgeprägte Verzögerung von mehreren Stunden bewirkte, war diese bei den GZPB-Mischungen mit wenigen Minuten deutlich geringer. Die Ursache hierfür kann anhand der durchgeführten Untersuchungen nicht ergründet werden. In Versuchen mit reinem Stuckgips wurde allerdings ermittelt, dass sich der Versteifungsbeginn durch die Zugabe von TKPP nicht signifikant änderte. In Gips-Zement-Puzzolan-Bindemitteln mit Stuckgips als sulfatische Komponente hydratisiert dieser binnen weniger Minuten zu Dihydrat. Da das TKPP auf diese Hydratation demnach kaum Einfluss hat, erklärt sich hierdurch vermutlich die geringe Verzögerungsleistung im GZPB.

Literatur

[1] Hose, H., *Gips für wasserfeste Produkte*. 1982, Forschungsbericht Badcock - BSH AG - Bad Hersfeld; Bundesministerium für Forschung und Technologie.

[2] Potapova, E., *Effect of fibers on the properties of gypsum-cement-pozzolanic binder.* ZKG russia SPECIAL, 2017. 11: p. 50-57.

[3] Röher, H. J., *Gips-Zement-Puzzolan-Baustoffe*. 1974: Bauakad. der DDR, Bauinformation.

[4] Taylor, H. F. W., Cement Chemistry, Academic Press Limited, London, 1990. Chapter 10: p. 330–331.

[5] Winter, C. A. J., *Untersuchungen zur Verträglichkeit von Polycarboxylaten mit den Hydratationsverzögerern Citrat und Tartrat und zur Wirkung der Caseinfraktionen α-, β- und κ- Casein im ternären Bindemittelsystem Portlandzement- Tonerdeschmelzzement- Synthetischer Anhydrit.* Fakultät für Chemie 2007. Dissertation.

[6] Singh, N. B., Middendorf, B., *Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization.* Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2007. 53(1): p. 57-77.

[7] GmbH, S. D., *Retardan P - Verzögerer für gipsbasierte Bindemittelsysteme (Produktdatenblatt)*. 2014.

[8] Rickert, J., *Zum Einfluss von Langzeitverzögerern auf der Basis von Phosphonsäure auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen, Portlandzementklinker und Portlandzemente.* Fakultät Bauingenieurwesen, 2004. Dissertation.

[9] Rickert, J., *Einfluss von Verzögerern auf die Hydratation von Klinker und Zement*. from https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/Betontechnische_Berichte /071-086_Einfluss_Verz_gerer.pdf.

[10] Schneider, J., *Beitrag zur Wirkungsweise von Verzögerern beim Abbinden von Stuckgipsen.* Fak. für Chemie und Physik, 2010. Dissertation.

[11] Zajac, M., et al., *Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho- aluminate (CSA) type cements.* Cement and Concrete Research, 2016. 84: p. 62-75.

[12] Cody, A. M., et al., *The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite* $[Ca_3Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$. Cement and Concrete Research, 2004. 34(5): p. 869-881.

[13] Mallon, T., *Die Verzögerungswirkung von Gipsverzögerern verschiedener chemischer Zusammensetzung in Abhängigkeit vom pH-Wert des Gipses.* ZKG, 1988. 41(6): p. 309-311.

Autoren

Dipl.-Ing. Christin Riechert
Dr.-Ing. Hans-Bertram Fischer

Bauhaus-Universität Weimar
F.A. Finger – Institut für Baustoffkunde
Professur Werkstoffe des Bauens

D – 99421 Weimar

E-Mail: christin.riechert@uni-weimar.de
hans-bertram.fischer@uni-weimar.de

Sakalli, Y.; Ogiemwonyi, C.; Pritzel, C.; Trettin, R.

Beitrag zur Alterung von Halbhydrat

1. Abstract

Gipsbasierte Bindemittel, die als technischen Produkten eingesetzt werden, müssen eine hohe Lagerstabilität aufweisen, wie beispielsweise Stuckgipse und Spachtelmassen. Bei Halbhydraten (HH) wird in der Praxis jedoch häufig eine Veränderung Hydratationszeit mit steigender Lagerdauer beobachtet. Die Ursache für dieses Verhalten ist bisher nicht ausreichend aufgeklärt. Deshalb wurden zu dieser Problemstellung eigene Untersuchungen durchgeführt.
Um den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Alterung von HH zu bestimmen, wurden verschiedene HH (α- und β-HH) bei unterschiedlichen Luftfeuchten 1, 7, 28 und 56 Tage gelagert. Die Eigenschaften der Proben wurden anschließend in Abhängigkeit von Lagerungen mittels verschiedener Methoden untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde mit Hilfe der Wärmeflusskalorimetrie bestimmt, die Veränderungen der Kristallmorphologie des Halbhydrates wurden durch REM-Untersuchungen bestimmt. Der Hydratationsverlauf wurde *in situ* mit der optischen Mikroskopie verfolgt.
Bei hoher Luftfeuchte zeigte sich, dass eine Lagerdauer von 7 Tagen oder mehr zu einer Beschleunigung der Reaktion führt. Mittels XRD konnte in den entsprechenden Proben Dihydrat (DH) nachgewiesen werden. Somit konnte der Mechanismus einer Beschleunigung der Reaktion durch die Bildung von DH-Kristallen, die zu einer Reduzierung der Aktivierungsenergie für die DH-Bildung führen, bestätigt werden.
Um diesen Effekt detaillierter zu untersuchen, wurde in einem ergänzenden Experiment einem α-HH DH zugesetzt. Dabei wurde geprüft, wie die Mengen an zugesetztem DH die Hydratation beschleunigt und welche Faktoren diese Beschleunigung beeinflussen. Es wurde gezeigt, dass schon kleine Mengen DH deutlich beschleunigend wirken und dass dabei die Oberfläche der zugegeben Impfkristalle (IK) einen entscheidenden Einfluss hat. Die Mahlfeinheit des HH ist nach der Zugabe von DH sekundär.
Auch die Festigkeit des gebildeten Gipssteins wird durch die DH-Zugabe beeinflusst. Kleine Mengen (ab 0,2%) von IK führen zu einer Erhöhung der Festigkeit, während größere Mengen (ab ca. 10%) die Festigkeit des Gipssteins senken.
Bemerkenswert ist außerdem, dass bei der Zugabe von DH-IK bei der Hydratation von HH zwei Generationen von DH-Kristallen gefunden werden können. Erst wenn sehr viel DH zugegeben wird, wachsen nur noch die IK weiter. Das Gefüge lässt sich demnach zu einem gewissen Teil durch eine gezielte Auswahl von IK steuern und es kommt zu einer zusätzlichen Keimbildung aus der Lösung.

2. Einleitung

Um einen Beitrag zur Diskussion um die Alterung von calciumsulfatbasierten Bindemitteln liefern zu können, wurden Alpha- und Beta-Halbhydrate unter verschiedenen Luftfeuchten gelagert und deren Eigenschaften anschließend bestimmt.
Eine mögliche Arbeitshypothese ist, dass bei der Alterung Dihydrat auf der Oberfläche des Halbhydrates gebildet wird, wie in der Literatur beschrieben. Dieses Dihydrat wirkt zunächst als Impfkristall, auf der anderen Seite wird auch ein Teil der Halbhydratoberfläche belegt, wodurch die Lösungsgeschwindigkeit verringert werden sollte. Ist dieser Mechanismus der Entscheidende, so sollte die Alterung des Halbhydrates wesentlich von der Luftfeuchte abhängen. Der Zusammenhang zwischen Luftfeuchte und Alterung von Halbhydrat wurde daher genauer untersucht. Um besser verstehen zu können wie kleine Mengen an Dihydrat auf die Hydratation von Halbhydrat wirken wurde untersucht, welche Mengen Dihydrat beschleunigend wirken und wie stark.
Ein Ausheilen von Defekten an der Oberfläche des Halbhydrates sollte verzögernd wirken, da somit Defektstellen im Kristall abgebaut werden, was zu einer Verringerung der Lösungsgeschwindigkeit führt.
Eine zweite Theorie besagt, dass im Wesentlichen Zusatzmittel altern und sich verändern. Dies kann sicher einen Einfluss haben, wurde aber bei den hier vorgestellten Arbeiten nicht berücksichtigt.
Aus vorrangegangenen Untersuchungen ist bekannt, dass gealterte Alpha-Halbhydratkristalle als Substrat für die Bildung von Dihydrat wirken (vergl. Abb. 1) und dass sich gealtertes Alphahalbhydrat langsamer und vor allem ungleichmäßig auflösen (Abb. 2) [2]. Beide Befunde geben einen Hinweis darauf, dass die Arbeitshypothese der Bildung von Dihydrat an der Oberfläche des Halbhydrates korrekt ist.

Abb. 1: Alpha Halbhydrat gealtert, hydratisiert (400 Minuten)

Abb. 2: Alpha Halbhydrat gealtert, angelöst in Wasser 30 Minuten

3. Experimentelles und Ergebnisse

In einem ersten Schritt wurden untersucht wie verschiedene Mengen an Dihydrat auf die Hydratation von Alpha-Halbhydrat wirken. Grundsätzlich wurden die Experimente auch mit Beta-Halbhydrat durchgeführt, jedoch sind die Veränderungen bei dem langsamer reagierenden Alpha-Halbhydrat deutlicher zu erkennen. Für diese Messungen wurden jeweils 2 g Dihydrat im Kalorimeter mit 2 g Wasser zur Reaktion gebracht. Die jeweilig eingesetzte Dihydratmenge wurde zusätzlich eingewogen, jedoch als Feststoff für die Berechnung der Wärmeentwicklungsrate in J/gh nicht berücksichtigt. 100%DH bedeutet z.B. 2 g Halbhydrat, 2 g Dihydrat, 2 g Wasser. Eine vollständige Benetzung des gesamten Feststoffs mit Wasser war durch den relativ hohen W/G-Wert immer sichergestellt. Ergebnisse können Abbildung 3 entnommen werden. Es hat sich gezeigt, dass sehr kleine Mengen Halbhydrat nur wenig beschleunigend wirken. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass kleinere Dihydratkristalle stärker beschleunigend wirken als größere. Anhand eines anderen Alpha-Halbhydrates wurde daher außerdem bestimmt, wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit verändert, wenn die Partikelgröße des Halbhydrates oder des Dihydrates verändert wird. Um die Vielzahl an Resultaten übersichtlich darstellen zu können, wurden nur die Zeitpunkte der Maxima der Hauptreaktion aufgetragen. Die Resultate folgen in Abbildung 4. Wie vermutet beschleunigen feinere Dihydratimpfkristalle stärker als gröbere.

Abb. 3: Einfluss von Dihydrat-Impfkristallen auf die Hydratation von Halbhydrat

Abb. 4: Einfluss von Dihydrat auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Halbhydrat mit Wasser unter Berücksichtigung der Dihydratkorngröße

Um den Einfluss der Alterung zu bestimmen wurden unterschiedliche Halbhydrate bei verschiedenen Luftfeuchten gelagert und die Hydratationswärmeentwicklung von jeweils 2g der Probe wie oben beschreiben mittels Wärmeflusskalorimetrie gemessen. Es wurde kein zusätzliches Dihydrat zugegeben.
Zunächst wurde je ein Alpha-Halbhydrat und ein Beta-Halbhydrat bei 100% Luftfeuchte gelagert und untersucht. Für Alpha-Halbhydrat können die Ergebnisse Abbildung 5 und für Beta-Halbhydrat Abbildung 6 entnommen werden. Es wird deutlich, dass im Falle von Alpha-Halbhydrat zunächst eine Beschleunigung der Reaktion eintritt, bei längerer Lagerung wird die Reaktion zwar weiterhin beschleunigt, jedoch sinkt die Reaktionswärmeentwicklung erheblich ab. Dies spricht dafür, dass sich Halbhydrat langsam in Dihydrat umwandelt und dieses zunächst als Impfkristall dient. Später belegt das gebildete Dihydrat das Halbhydrat und sorgt somit dafür, dass die Reaktion sehr stark verlangsamt wird. Im Falle von Beta-Halbhydrat Kommt es ebenfalls zu einer Beschleunigung, jedoch kann hier, aufgrund der höheren Oberfläche der Kristalle, innerhalb des beobachteten Zeitraums, kein so großer Anteil der Halbhydratoberfläche belegt werden, wodurch das Absinken der Reaktionswärmeentwicklung geringer ausfällt.

Abbildung 5: Reaktionswärmeentwicklung Alpha-Halbhydrat nach Lagerung bei 100% Luftfeuchte

Abb. 6: Reaktionswärmeentwicklung Beta-Halbhydrat nach unterschiedlicher Lagerung

Wird die Probenlagerung bei einer geringeren Luftfeucht durchgeführt, so tritt der gleiche beschleunigende Effekt auf. Hier wurde als Beispiel ein Beta-Halbhydrat gewählt. Als Beispiel soll im Folgenden Beta-Halbhydrat bei 50% Luftfeuchte gezeigt werden. Es zeigt sich, dass auch hier eine Beschleunigung eintritt, jedoch ist der Effekt geringer. Es bleibt fraglich, ob nach längerer Lagerung ebenfalls die Gesamtwärmeentwicklung abfällt. Abbildung 7 zeigt die Resultate.

Abbildung 7: Hydratationswärmeentwicklung Beta Halbhydrat gealtert bei 50% Luftfeuchte

4. Diskussion und Zusammenfassung

Es konnte, wie erwartet, bestätigt werden, dass Impfkristalle aus Dihydrat beschleunigend auf die Reaktion von Halbhydrat mit Wasser wirken. Je feiner die Dihydratkristalle, desto stärker die beschleunigende Wirkung. Wird mehr Dihydrat zugegeben, so wird die beschleunigende Wirkung der Impfkristalle verstärkt. Die Induktionsperiode bei der Hydratation von Halbhydrat wird durch die Zugabe von Impfkristallen unterdrückt. Der Anstieg des Peaks der Hauptreaktion ist umso steiler, je mehr Dihydrat zugegeben wird.
Solche Dihydratimpfkristalle können auch durch Alterung von Halbhydrat an der Oberfläche der Halbhydratkristalle entstehen, wie sowohl die Lichtmikroskopie als auch die Messung der Wärmeentwicklungsrate nahelegen.

Literatur

[1] Fischer, H.-B.; Nowak, S.; Müller, M.; Alterung von Calciumsulfaten; Tagungsbericht 16. Internationale Baustofftagung 2006; Weimar

[2] C. Pritzel; Calciumsulfathydrate - Reaktionen in wässrigen Medien und Charakterisierung der Produktmorphologie sowie deren Einfluss auf technische Parameter; Dissertation; Siegen (2011)

[3] Rudolf Allmann; Kristallstrukturen von CaSO4 und seinen Hydraten; Marburger Gipstagung 1996

[4] Peter W. Atkins; Physikalische Chemie; VCH Verlagsgesellschaft; 2.Auflage (1996)

[5] Roland Sebald; Modellierung der Rekristallisationstextur: Wechselwirkung zwischen Keimbildung und Keimwachstum; Dissertation; Aachen (2001)

[6] Joachim Strähle, Eberhard Schweda; Jander Blasius, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie; S. Hirzel Verlag Stuttgart (1995)

[7] Frank Deserno; Einführung in das Fachpraktikum 2; Skriptum; Friedrich-Alexander- Universität Erlangen-Nürnberg; Institut für Werkstoffwissenschaften Prof. Dr. R. F. Singer (2001)

[8] Christian Pritzel, Reinhard Trettin; Einfluss der Hydratationstemperatur auf die Kristallmorphologie von Calciumsulfathydraten; Monographie zur GDCh Jahrestagung der Fachgruppe Bauchemie und Lackchemie 2008; GDCh-Monographie Bd. 39; Koblenz (2008)

[9] Roland Benedix; Bauchemie; Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten; 4. Auflage; Verlag Vieweg + Teubner; Wiesbaden (2008)

[10] M. H. Le Chatelier; Crystalloids against colloids in the theory of cements, Trans. Faraday Soc. 14 (1919)

[11] Cavazzi; Das gelatinöse Calciumsulfat und das Abbinden des Gipses, Kolloid-Zeitschr. 11 (1912)

[12] Rudolf Allmann; Können Schichten aus CaSO4-Ketten des Bassanits beim Abbinden im Gips erhalten bleiben? Monographie zur Marburger Gipstagung 1999; Marburg (1999)

[13] K. W. Fischer; Über die pseudomorphen Umwandlungen bei der Gipserhärtung; Zement-Kalk-Gips Nr. 10 (1964)

[14] H.-U. Hummel; Möglichkeiten zur Steuerung der Gipskristallisation, Marburger Gipstagung (1996)

[15] H-U. Hummel et. al.; Untersuchungen zur hygro-mechanischen Stabilität von kristallinem Calciumsulfat-Halbhydrat, ZKG No.5/2001 (Teil 1) und ZKG No.8/2008 (Teil 2)

[16] C. Wagner; Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). Zeitschrift für Elektrochemie Bd. 65, Nr. 7/8 (1961), S. 581-591

[17] S. Nowak; Alterung von Calciumsulfatphasen „Physikochemisch bedingte Feuchteaufnahme und Einfluss auf die Reaktivität, Dissertation, Weimar (2012)

Ansprechpartner:

Dr. rer. nat. Yilmaz Sakalli
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
57076 Siegen
sakalli@chemie.uni-siegen.de

Christian Ogiemwonyi
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
57076 Siegen

Dr. rer. nat. Christian Pritzel
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
57076 Siegen
pritzel@chemie.uni-siegen.de

Prof. Dr. Reinhard Trettin
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
57076 Siegen
trettin@chemie.uni-siegen.de

Autoren: Demmich, J.; Schmitt, H.

Der Rohstoff Gips im Wandel der Zeit unter dem Gesichtspunkt erneuerbarer Energien

1. Einführung

Bereits vor rund 9000 Jahren erkannte man die vielseitigen Eigenschaften des Baustoffes Gips. Die heute aus diesem Rohstoff hergestellten Gipsprodukte sind aus baubiologischer Sicht empfehlenswert und sorgen für ein behagliches, ausgeglichenes Raumklima. Ihre positiven Eigenschaften sind insbesondere Nicht-Brennbarkeit, Oberflächenwärme, Geruchsneutralität und ein niedriges Global Warming Potential (GWP). Besonders zeichnen sich Gipsprodukte als Trockenbaustoffe für den Leichtbau aus und sind für Neubauten wie auch für Umbauten oder Modernisierungen vorhandener Bausubstanz besonders geeignet. Eine interessante Anwendung ist darüber hinaus die Gewinnung neuen Wohnraums durch Aufstockung auf bestehende Gebäude. Daher ist in den nächsten Jahrzehnten mit einem erheblichen zusätzlichen Bedarf des Rohstoffes Gips auszugehen.

Vor diesem Hintergrund ist die Frage der Rohstoffsicherung für die deutsche und europäische Gipsindustrie von zentraler Bedeutung.

2. Der Rohstoff Gips – früher und heute

2.1 Naturgips und Gipsprodukte

Jahrzehntelang war die einzige Rohstoffquelle für Gips insbesondere der Tagebau. Im Mittelpunkt stand und steht auch heute noch der bergmännische Abbau, die nachgeschaltete Zerkleinerung und Aufbereitung des Naturgipses sowie die nach Ende der Abbautätigkeiten erfolgte Rekultivierung. Dabei steht die Sicherung bzw. Herstellung von Wanderbiotopen und das Thema „Biodiversität" an erster Stelle.

Die Hauptproduktgruppen, die aus Naturgips bzw. Naturanhydrit hergestellt werden, sind Gipsplatten, Gipsfaserplatten und Gips-Wandbauplatten sowie Putzgipse und selbstnivellierende Estriche.

Wie die nachfolgenden Beispiele zeigen, lassen sich mit Gipsbaustoffen architektonisch anspruchsvolle Lösungen erarbeiten. So wurde der Konzertsaal der Anfang 2017 eröffneten Hamburger Elbphilharmonie mit speziell hergestellten Gipsfaserplatten nach einem wissenschaftlichen, akustischen Modell ausgestaltet.

Abb.1: Innovative Lösungen mit Gipsplatten

2.2 Synthetischer Gips – ein neuer Rohstoff

Als in den 1970er Jahren das „Waldsterben“ immer weiter zunahm und dieses Problem insbesondere auf Schwefeldioxidemissionen aus Kohlekraftwerken zurückgeführt wurde, begann man zunächst in den USA und Japan, Entschwefelungsverfahren für Großfeuerungsanlagen zu entwickeln. Das sich weltweit mit großem Abstand durchgesetzte Verfahren ist dabei die Nassentschwefelung, die unter Zuführung von gemahlenem Kalkstein oder Kalkhydrat zu dem Nebenprodukt REA-Gips (**REA** = **R**auchgas-**E**ntschwefelungs**-A**nlagen) führen. Die Fortsetzung gemeinsamer Forschungs- und Entwicklungsarbeiten von Knauf, Anlagenbaufirmen und der Kraftwirtschaft führten schließlich Anfang der 1980er Jahre zum Bau erster Rauchgasentschwefelungsanlagen in Deutschland mit der Erzeugung qualitativ hochwertiger REA-Gipse. Folgerichtig wurde 1983 die Entschwefelung von Kohlekraftwerken verbindlich in der Großfeuerungsanlagen-Verordnung (13. BImSchV) geregelt. Ein typisches Beispiel für die Entschwefelung eines Kohlekraftwerks mit der Erzeugung von REA-Gips zeigt die nachfolgende Abbildung.

Abb.2: Rauchgasentschwefelung mit REA-Gipserzeugung

Mittlerweile hat der REA-Gips in Deutschland und Europa einen wichtigen Platz bei der Rohstoffversorgung der Gips- und Zementindustrie eingenommen. So werden in der EU jährlich ca. 18 Mio. t und in Deutschland knapp 7 Mio. t REA-Gips produziert. Die Verwertbarkeit dieses Nebenprodukts als sekundärer Rohstoff steht und fällt allerdings mit der Qualität. Vor diesem Hintergrund veröffentlichten der Europäische Gipsverband Eurogypsum und die europäische Kraftwirtschaft Qualitätskriterien und Analysemethoden für REA-Gips, die die Grundlage für die heutige Verwertbarkeit sicherstellen.

Die in 2010 eingeleitete Energiewende in Deutschland mit dem zuletzt Ende 2016 veröffentlichten Klimaschutzplan und auch die europäische Energiepolitik verfolgen allerdings das Ziel, die Stromerzeugung bis 2050 vollständig zu „dekarbonatisieren“. Wertet man verschiedene zwischenzeitlich erschienene Studien sowie die Eckpunkte des Klimaschutzplanes 2016 im Hinblick auf den Ausbau erneuerbarer Energien und den gleichzeitigen Rückgang des Betriebs von Kohlekraftwerken aus, so führt dies in den nächsten Jahrzehnten zu einem erheblichen Rückgang des REA-Gipses in Deutschland, aber auch insbesondere in Mittel- und Westeuropa. So lässt sich abschätzen, dass in 2030 nur noch die Hälfte des REA-Gipses in Europa und Deutschland erzeugt wird.

2.3 Gipsrecycling – eine mögliche Gegenmaßnahme?

Vor dem Hintergrund der zurückgehenden REA-Gipsmengen und der gleichzeitigen Notwendigkeit einer hinreichenden Rohstoffversorgung hat sich die deutsche Gipsindustrie bereits vor ca. 10 Jahren mit möglichen Gegenmaßnahmen beschäftigt. Wesentliches Ergebnis ist das in 2013 veröffentlichte Gipsrecycling-Konzept. Dabei macht man sich die besondere Eigenschaft der quasi unendlichen Recycelbarkeit des Gipses, wie in der nachfolgenden Abbildung dargestellt, zunutze.

Gips
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Calciumsulfat-Dihydrat

Vom Gipsstein zum Gipsprodukt

Abbindeprozess mit
Herstellung div. Produkte

Calcinieren

$CaSO_4 \cdot ½H_2O$
Calciumsulfat-Halbhydrat

abbindefähiger Gips (Stuckgips)

Abb. 3: Der Gipskreislauf

Recycelbar sind nach dem derzeitigen Stand der Technik insbesondere Gipskartonplatten, die vor allem als Verschnittmaterial beim Neubau bzw. der Renovierung sowie als Gipsplattenabfälle beim Rückbau von Gebäuden anfallen. Darüber hinaus wird auch ein Großteil des unvermeidbaren Produktionsausschusses recycelt. Aufgabe eines Recyclingverfahrens ist dabei, den Gipskern vom Karton und weiteren Störstoffen zu trennen und diesen als sekundären Rohstoff zurückzugewinnen. Unternehmen der Entsorgungswirtschaft übernehmen dabei das Einsammeln, Aufbereiten und den Transport des Recycling-Gipses (RC-Gips) in die Gipswerke. Aber nicht nur in Deutschland ist das Gipsrecycling auf dem Vormarsch. Auch in zahlreichen Mitgliedsländern der EU wird zunehmend RC-Gips als dritte Rohstoffsäule verwendet. Schwerpunktregionen sind insbesondere Skandinavien, United Kingdom, Benelux-Länder, Frankreich und Italien. Nach neusten Erhebungen von Eurogypsum wurden in 2016 insgesamt rund 800.000 t RC-Gips verwendet.

In Deutschland ermittelte der Bundesverband der Gipsindustrie e.V. (BV Gips) im Stichjahr 2016 den Rohstoffeinsatz in der Gipsindustrie wie folgt:

Rohstoffeinsatz gesamt	**6,29 Mio. t (6,0 Mio.t 2013)**
Davon Naturgips	2,44 Mio.t
Davon und Naturanhydrit und Mischgesteine	0,28 Mio.t
Davon REA-Gips	3,40 Mio.t
Davon synth. Gips	0,03 Mio.t
RC-Gips (aus externen RC-Anlagen und int. verw. Produktionsausschuss)	0,14 Mio.t

Tab.1: Rohstoffbilanz der deutschen Gipsindustrie

2.3.1 Qualitätsanforderungen an RC-Gips

Umweltpolitische Zielsetzung des Recyclings ist gemäß Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG) jedes Verwertungsverfahren, durch das Abfälle zu Erzeugnissen, Materialen oder Stoffen entweder für den ursprünglichen Zweck – schließen der Kreisläufe oder „cradle to cradle“ – oder für andere Zwecke aufbereitet werden. Die Herstellung und Verwendung von RC-Gips erfüllt somit nicht nur die Vorgaben des KrWG sondern auch des in 2018 veröffentlichten „Circular Economy Package“ des Europäischen Rats und der Europäischen Kommission. Über die Verwendbarkeit des RC-Gipses, wie auch anderer Recyclingprodukte, entscheidet allerdings die Qualität dieses sekundären Rohstoffs. Die im BV Gips zusammengeschlossenen Unternehmen der deutschen

Gipsindustrie haben daher umfassende Qualitätsanforderungen erarbeitet, die sich wie folgt gliedern:

- Technische Parameter
- HSE-Parameter (Health-Safety-Environment), insbesondere anorganische und organische Spurenelemente
- Ausschluss von karzinogenen Fasergehalten (Asbest und künstliche Mineralfasern).

Die Gefahr einer möglichen Querkontamination besteht insbesondere bei Gipsplattenabfällen aus dem Rückbau von Gebäuden. Aufgrund des Herstellungs- und Verwendungsverbotes von Asbest vom 31.10.1993 ist eine Asbestkontamination grundsätzlich für Gebäude, die vor diesem Datum errichtet worden sind, nicht auszuschließen. Deshalb ist eine Kernforderung, das der hergestellte RC-Gips kein Asbest (Asbestfasern kleiner Nachweisgrenze) enthält. Die detaillierten Qualitätsanforderungen sind auf der Homepage des BV Gips http://www.gips.de/ nachzulesen. Drüber hinaus fordert die Gipsindustrie, dass der RC-Gips, der die von ihr aufgestellten Qualitätsforderungen erfüllt, gemäß § 5 KrWG das Ende der Abfalleigenschaft erreicht hat. Da die Gipsprodukte insbesondere im Innenausbau verwendet werden, ist diese Forderung, keine Abfälle als Rohstoffe einzusetzen, sicherlich nachvollziehbar.

3. Zukünftige Rohstoffversorgung und Fazit

Lange bevor umweltpolitische Schlagworte wie Nachhaltigkeit und Ressourceneffizienz Einzug in die Umweltpolitik hielten, verwendet die deutsche Gipsindustrie seit über 30 Jahren das Nebenprodukt REA-Gips als Rohstoff und entlastet damit den Naturgipsabbau erheblich. Ein Ausstieg aus der Verstromung von Kohle in Deutschland und zunehmend auch in vielen europäischen Ländern führt zu einem erheblichen Rückgang des neben Naturgips wichtigen Rohstoffes REA-Gips. Wenngleich RC-Gips künftig die dritte Rohstoffsäule für die Gipsproduktion darstellt und die umweltpolitischen Zielvorgaben der EU und Deutschlands mit dem Schlagwort „cradle to cradle“ erfüllt, ist dennoch davon auszugehen, dass selbst weiter intensivierte Aktivitäten zum Gipsrecycling den Rückgang der REA-Gips Menge nicht ausgleichen können. So ergeben Hochrechnungen auf Basis der von der Initiative „Kreislaufwirtschaft Bau“ regelmäßig veröffentlichten Monitoringberichte über mineralische Bauabfälle, dass erst im Jahr 2023 ca. 1 Mio. t Bauabfälle auf Gipsbasis pro Jahr anfallen, von denen nur ca. 50 % als Gipsplattenabfälle recycelbar sind. Dieser Zahl steht ein erwartetet Rückgang von REA-Gips bis 2030 von ca. 3,5 Mio. t pro Jahr gegenüber. Auf der anderen Seite wird der Bedarf an Gipsrohstoffen aufgrund der steigenden Nachfrage nach Gipstrockenbaustoffen erheblich zunehmen. Eine im Auftrag von Eurogypsum von NERA Economic Consulting, Paris, veröffentlichte Studie geht davon aus, dass der Bedarf der gipsverarbeitenden Industrie in Europa an dem Rohstoff Gips um den Faktor 3,9 steigen wird.

Daraus ist die Konsequenz abzuleiten, dass zukünftig der Bedarf an Naturgips in Deutschland und auch in Europa wieder steigen wird.

Ansprechpartner

Dr.-Ing. Jörg Demmich, Dipl.-Ing. Harald Schmitt
Knauf Gips KG
Am Bahnhof 7
97346 Iphofen
demmich.joerg@knauf.de schmitt.harald@knauf.de

Frank Bullerjahn[1]*, Emmanuelle Boehm-Courjault[2], Maciej Zajac[1], Mohsen Ben Haha[1], Karen L. Scrivener[2]
1. HeidelbergCement Technology Center GmbH, 69181 Leimen, Germany
2. Laboratory of construction materials, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, EPFL-STI-IMX-LMC, Station 12, 1015 Lausanne, Switzerland

* Corresponding author: frank.bullerjahn@heidelbergcement.com

Hydration of an iron solid solution of ye'elimite – Impact of mayenite

1. Introduction

Calcium sulphoaluminate (CSA) type cements are considered as an environmental friendly alternative to Portland cement [1]. CSA clinkers are produced by firing a raw meal under oxidizing conditions at sintering temperatures around 1200 °C to 1300 °C [1] [2]. The raw meal is typically produced from virgin raw materials such as limestone, bauxite, clay and together with gypsum [2]. Lately, the subclass of belite-rich subtypes, sometimes referred to as belite ye'elimite ferrite (BYF), are gaining increasing interest [2]. This is partly related to the fact that virgin materials such as expensive bauxite or fossil CO_2-rich limestone can be replaced with industrial by-products and wastes [3] [4]. However, the use of such materials increases the content of minor elements such as iron, alkali, phosphor [3] and heavy metals [4] in the final clinker.
Ye'elimite ($Ca_4Al_6O_{12}SO_4$ or $C_4A_3\overline{S}$) is one of the main minerals present in CSA and BYF [1] [5]. Most of the early age properties, such as setting and hardening, are primarily related to the hydration of this phase. Literature reports that stoichiometric ye'elimite has an orthorhombic symmetry at room temperature, whereas a cubic symmetry is stabilised by the presence of minor elements such as iron [6]. The orthorhombic ye'elimite type presents the main form in CSA and BYF but typically a cubic form is present as well [3] [5]. An earlier study of us indicated that the polymorph type and composition of ye'elimite was related to the different hydration kinetics [7]. Thus, previous to this work, it was often assumed that there was a link between the presence of iron, the polymorphism of ye'elimite and the hydraulic reactivity [3] [7] [8] [9]. However, the impact of the polymorphism is not clear. For example, we reported earlier [10], that a deceleration of the hydration kinetics occurred at low substitution levels (for $C_4A_{3-x}F_x\overline{S}$ with x of 0.05 and 0.08) compared to stoichiometric ye'elimite, even when cubic ye'elimite was present. A measureable acceleration was only found for higher substitution levels (for x of 0.2 and 0.4). Thus, we concluded that the polymorphism (alone) cannot explain the observed variation of the hydration kinetics.
Another striking difference between the stoichiometric and iron-bearing solid solution ye'elimite, as well as of CSA / BYF clinkers with low and high iron contents, are the types and quantities of the minor phases formed [3] [5]. In particular, mayenite ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ or $C_{12}A_7$) seems to be primarily present in iron-bearing solid solution ye'elimite clinkers [10]. Mayenite can be formed as a primary, intermediate phase at lower synthesis temperatures [11]. Alternatively, it can be formed as a secondary phase from the decomposition of ye'elimite [12]. Furthermore, literature reports that primary mayenite can be stabilized by the incorporation of iron towards higher synthesis temperatures [13]. So far no results are available addressing the role of mayenite on the hydration kinetics of CSA or BYF. On the contrary, the impact of mayenite was studied in detail for calcium aluminate cements (CAC). Krotite or

monocalcium aluminate ($CaAl_2O_4$ or CA) is the main phase of CAC, where mayenite is typically present as a minor phase [14]. The open time or dormant period of CAC can vary widely from minutes to hours, whereby the origin for the differences is not fully understood [14]. However, it was already demonstrated that mayenite is at least partly responsible for the "uncontrollable" hydration kinetics of CAC [15].
Thus, understanding the differences in the hydration reaction of stoichiometric and iron-rich solid solution ye'elimite is the main motivation for this work. For this we investigated the dissolution and precipitation reactions of an iron-rich solid solution ye'elimite (Fe-Y; $C_4A_{3-x}F_x\bar{S}$ with x about 0.2) in comparison to stoichiometric ye'elimite (Y) in diluted suspensions. We further supplemented these investigations with experiments carried out in pastes, testing the impact of synthetic mayenite on the hydration kinetics.

2. Experimental Section

Materials: All clinkers were prepared from reagent grade materials. The d90 of each used raw material was below 40 µm. The ye'elimite raw material mixes were sintered in a single step for three (Y) and two (Fe-Y) hours at 1250 °C followed by the fast cooling at air. The targeted mineralogy was 95% ye'elimite and 5% anhydrite. An excess of anhydrite was targeted to account and compensate for the potential volatilization of sulphur during the sintering reported earlier by us [10]. Moreover, a shorter sintering period for Fe-Y was chosen to account for the mineralizing and fluxing effect of iron [10]. Synthetic mayenite ($C_{12}A_7$) was produced by sintering a stoichiometric raw meal mix four times for 2 hours at 1300 °C following intermediate grinding.
The mineralogy, according to X-Ray diffraction coupled with Rietveld analysis, is presented in Table 1. Orthorhombic ye'elimite was detected in the stoichiometric clinker, where it was mainly a cubic type in the iron-rich solid solution clinker.

Table 1 Quantitative phase composition; n.d. = not detected

		Y	Fe-Y [%]	$C_{12}A_7$
Orthorhombic ye'elimite (**Y**)	$C_4A_3\bar{S}$	87.9	traces	n.d.
Cubic iron-rich ye'elimite (**Fe-Y**)	$C_4A_{2.8}F_{0.2}\bar{S}$	n.d.	93.9	n.d.
Tricalcium aluminate	C_3A	n.d.	n.d.	1.9
Mayenite	$C_{12}A_7$	n.d.	0.6	97.5
Krotite	CA	5.1	0.3	0.6
Grossite	CA_2	0.3	n.d.	n.d.
Maghemite	F	n.d.	0.3	n.d.
Anhydrite	$C\bar{S}$	6.7	5.0	n.d.

The **paste** samples for calorimetry measurements were prepared by external mixing for 30 seconds with 2500 U/min using a laboratory Vortex shaker. The hydration reactions were analysed in **suspension** at a w/b ratios of 40. For this purpose, one set of continuous experiments was carried out in a double-walled, water-jacketed and sealed reactor, measuring the evolution of the conductivity and the pH. Those measurements were supplemented with a second set of batch samples to analyse the amounts and types of formed hydrates. At chosen points of time 10 to 15 ml of **solution** was taken, filtered and immediately acidified with a 65% HNO_3. Immediately after the extraction of the solution sample the conductivity and pH of the untreated solution was measured. The hydrated residues from the paste and suspension experiments were filtered by applying a vacuum to extract the aqueous solution. The powder residue left on the filter was further characterised by **XRD and TGA**. For that purpose the hydration was stopped by solvent exchange.

Methods: The **hydration kinetics** were investigated by isothermal conduction calorimetry measurements using a TAM AIR calorimeter. The **solution composition** was measured at least within 24 hours for Al, Ca, Fe, K, Na and S using a ICP-OES, Varian Vista Pro with CCD-detector. **Thermogravimetric analyses** (TGA) were carried out using a Netzsch STA 449 F3 "Jupiter" device on a 30 ± 2 mg of stopped residue, under nitrogen atmosphere and using a heating rate of 10 K/min. The **qualitative and quantitative phase assemblages** of the samples were examined using X-ray diffraction (XRD) analysis coupled with Rietveld refinements (QXRD). The same experimental set-up, e.g. the double-walled, water-jacketed and **sealed reactor**, as reported earlier by us was used for the experiments in diluted suspensions [16]. The **saturation indexes** at equilibrium conditions were calculated using GEMS ("Gibbs Energy Minimization Software" for geochemical modeling) [17]. The software package includes thermodynamic databases [18] [19] with the cement-specific data sets [20] [21]. The measured solution concentrations and pH values were used as input.

3. Results and discussion

3.1. Hydration sequences and kinetics in solution

Similarly to an earlier study of us [16], we have chosen the w/b ratio of 40 to assess the hydration reactions in more detail. Figure 1 presents the evolution of the conductivity and of the element concentrations of Y and Fe-Y in logarithmic scale (time). By this it is possible to highlight the main differences occurring during the initial period [16]. The Ca and Al ion concentrations are measurably higher in the Fe-Y compared to Y sample up to about 70 minutes, whereas the S ion concentration is almost identical. The rapidly increasing concentrations and their differences correspond well to the evolution of the conductivity. The differences level out after about 70 minutes of hydration. We assume that the dissolution of a sulphate-free calcium aluminate such as mayenite could explain the selective rise of the Ca and Al ion concentration. Mayenite has a higher Ca / Al ratio of about 0.86 compared to about 0.66 for ye'elimite, and is known for its rapid dissolution [14]. This in turn should cause the increase of the ettringite saturation indices, as the solution also contains sulphate ions. Hence, the acceleration of the hydration kinetics should occur, e.g. directly linked to the faster formation of ettringite. Consequently, thermodynamic modelling was used to calculate the saturation indices (SI) of several hydrates based on the measured solution composition, e.g. to verify or withdraw our assumption. The results are shown in Figure 1.

Ettringite is instantly oversaturated in both samples, whereby the SI is initially much higher in the Fe-Y sample. In addition, monosulphate is already oversaturated after 30 seconds for Fe-Y but only from about 10 minutes for Y. The SI values for CAH_{10} are similar, independent on the ye'elimite type investigated. The same applies for the different aluminium hydroxide polymorphs (results not shown). Gypsum, C_3AH_6 and C_4AH_x were undersaturated throughout the entire experiment and thus are not plotted. The evolution of the saturation indices, especially of ettringite and monosulphate, indicate that the variation of the hydration kinetics, especially throughout the initial hydration stage, are primarily related to the nucleation and growth rates of the sulphate-bearing hydrates.

Figure 1 LEFT - Evolution of the conductivity and the solution composition for Y (dashed line and empty symbols) and Fe-Y (continuous line and filled symbols); Fe always below detection limit; RIGHT - Saturation indices for hydrating Y (dashed line and empty symbols) and Fe-Y (continuous line and filled symbols) at w/b 40; Ms = monosulphate and Et = ettringite

Thermal analyses were made to supplement the solution measurements and the thermodynamic modelling results. Selected results are shown in Figure 2. The broad weight loss ranging from approximatively 60 °C up to 250 °C can originate from the decomposition of several phases such as $\mathrm{CAH_{10}}$ [22] [23], amorphous aluminium hydroxide [24] [25] and ettringite [26]. Consistent with the SI calculations, ettringite is much faster formed in the Fe-Y compared to the Y sample. The differences are less pronounced for monosulphate. The hydrates composition according to the TGA analyses only becomes similar only from about 200 minutes of hydration, i.e. during the dormant period [16]. This further fits to the evolution of the solution composition.

Figure 2 Comparison of the differential thermogravimetric analyses of Y (dotted line) and Fe-Y (solid line) hydrated at w/b of 40 and of selected ages (number = minutes); alcohol = residue from the solvent exchange procedure

3.2. Hydration sequences and kinetics in paste – Effect of mayenite additions

To investigate whether mayenite causes the reported rapid early reaction of Fe-Y compared to Y, we analysed the hydration kinetics of stoichiometric ye'elimite blended with 0.5%, 1% and 2% of synthetic mayenite. The calorimetry measurements are presented in Figure 3. The results demonstrate that mayenite alters the hydration of ye'elimite. All mayenite-containing samples present an exothermic peak during the first 30 minutes of hydration. The intensity rises with increasing mayenite additions, indicating its rapid hydration. The addition of 1% is sufficient to perfectly match the hydration pattern of Fe-Y.

Figure 3 Rate of heat evolution and cumulative heat release of Y and Y with the addition of 0.5 to 2 wt.% mayenite ($C_{12}A_7$) at a w/b of 0.5 and 2; dashed line = Fe-Y tested for the respective w/b ratio

Based on the work earlier reported by us [16], we now can speculate about the impact of mayenite on the different hydration stages. The reaction in accordance to Equation 1 primarily (almost exclusively) occurs throughout the initial and dormant period [16]. The reaction continuous via the acceleration stage but seems to diminish throughout the main hydration period. The reaction in accordance to Equation 2 coincides with the onset of the acceleration period and becomes the dominant one throughout the main hydration period [16]. The fast increase of the aluminium ion concentrations favours the precipitation of amorphous rather than crystalline aluminium hydroxide [24], which in turn favours the precipitation of ettringite rather than monosulphate [27]. This effect seems to be enhanced by the presence of sulphate ions [16], which are known to cause the faster nucleation but impeding the crystallisation of aluminium hydroxide types [28].

Equation 1 $$3\ \mathbf{C_4A_3\bar{S}} + 98\ \mathbf{H} \rightarrow \mathbf{C_6A\bar{S}_3H_{32}} + 6\ \mathbf{CAH_{10}} + 2\ \mathbf{AH_{3\ amorphous}}$$

Equation 2 $$1\ \mathbf{C_4A_3\bar{S}} + 18\ \mathbf{H} \rightarrow 1\ \mathbf{C_4A\bar{S}H_{12}} + 2\ \mathbf{AH_{3\ crystalline}}$$

4. Conclusion

This work investigated the hydration reactions and kinetics of an iron-rich solid solution ye'elimite (Fe-Y) compared to a stoichiometric type (Y). The experimental results demonstrate that, despite the different kinetics, the same hydration sequences, and reactions occur. The differences are predominantly linked to the rapid dissolution of mayenite, present only in Fe-Y, altering the $Ca\ /\ Al$ ratio in solution. This in turn results in the acceleration of the formation of the sulphate-bearing hydrates such as ettringite. The addition of about 1% of mayenite to stoichiometric ye'elimite is sufficient to reconstruct the identical hydration kinetics as for Fe-Y. Consequently, the length of the other hydration periods is shortened. The impact of the polymorphism remains unclear.

References

[1] L. Zhang, M. Su und Y. Wang, „Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China," *Advances in Cement Research,* Bd. 11, Nr. 1, pp. 15-21, 1999.

[2] C. D. Popescu, M. Muntean und J. H. Sharp, „Industrial trial production of low energy belite

cement,“ *Cement & Concrete Composites,* Bd. 25, pp. 689-693, 2003.

[3] F. Bullerjahn, M. Zajac und M. Ben Haha, „CSA raw mix design: Effect on clinker formation and reactivity,“ *Materials and Structures,* Bd. 48, Nr. 12, pp. 3895-3911, 2015.

[4] C. A. Luz, J. C. Rocha, M. Cheriaf und J. Pera, „Valorization of galvanic sludge in sulfoaluminate cement,“ *Construction and Building Materials,* Bd. 23, pp. 595-601, 2009.

[5] G. Álvarez-Pinazo, A. Cuesta, M. Garcia-Mate, I. Santacruz, E. R. Losilla, A. G. De la Torre, L. León-Reina und M. A. G. Aranda, „Rietveld quantitative phase analysis of Ye’elimite-containing cements,“ *Cement and Concrete Research,* Bd. 42, pp. 960-971, 2012.

[6] A. Cuesta, A. De la Torre, E. R. Losilla, I. Santacruz und M. A. Aranda, „Pseudocubic Crystal Structure and Phase Transition in Doped Ye'elimite,“ *Crystal Growth and Design,* Bd. 14, pp. 5158-5163, 2014.

[7] F. Bullerjahn, D. Schmitt und M. Ben Haha, „Effect of raw mix design and of clinkering process on the formation and mineralogical composition of (ternesite) belite calcium sulphoaluminate ferrite clinker,“ *Cement and Concrete Research,* Bd. 59, pp. 87-95, 2014.

[8] A. Cuesta, G. Álvarez-Pinazo, S. G. Sanfélix, I. Peral, M. A. G. Aranda und A. G. De la Torre, „Hydration mechanisms of two polymorphs of synthetic ye’elimite,“ *Cement and Concrete Research,* Bd. 63, pp. 127-136, 2014.

[9] D. Jansen, A. Spies, J. Neubauer und F. Goetz-Neunhoeffer, „Studies on the early hydration of two modifications of ye'elimite with sulfate,“ *Cement and Concrete Research,* Bd. 91, pp. 106-116, 2017.

[10] F. Bullerjahn, M. Ben Haha und K. L. Scrivener, „Iron solid solutions of ye'elimite - Effect on reactivity,“ in *19. ibausil*, Weimar, Germany, 2015.

[11] F. Bullerjahn, Characterisation and hydration of ye’elimite containing cements, Lausanne: ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, 2018.

[12] F. Puertas, M. T. Blanco Varela und S. Giménez Molina, „Kinetics of the thermal decomposition of C4A3s in air,“ *Cement and Concrete Research,* Bd. 25, Nr. 3, pp. 572-580, 1995.

[13] S. N. Ude, The synthesis and Crystal Chemistry of Ca12Al14O33 dpoed with Fe2O3, University of Tennessee, Knoxville, 2010.

[14] P. Hewlett, LEA's Chemistry of Cement and Concrete 4th edition, Elsevier Science & Technology Books, 2004.

[15] P. Barret und D. Bertrandie, „ Hydration of aluminate cements,“ in *Engineering Foundation Conference*, Durham, United Kingdom, 1994.

[16] F. Bullerjahn, E. Boehm-Courjault, M. Zajac, M. Ben Haha und K. L. Scrivener, „Hydration reactions of synthetic ye’elimite,“ *Cement and Concrete Research,* 2018.

[17] D. A. Kulik, T. Wagner, S. V. Dmytrieva, G. Kosakowski, F. F. Hingerl, K. V. Chudnenko und U. R. Berner, „GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes,“ *Computational Geosciences,* Bd. 17, Nr. 1, pp. 1-24, 2012.

[18] W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F. Pearson und T. Thoenen, „Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, USA also published as Nagra Technical Report NTB 02-16,,“ in *Universal Publishers/uPUBLISH.com*, Wettingen, Switzerland 2002, 2002.

[19] T. Thoenen und D. Kulik, „Nagra/PSI chemical thermodynamic database 01/01 for GEMS-selektor (V.2-PSI) geochemical modellingmodelling code,“ *http://gems.web.psi.ch/doc/pdf/TM-44-03-04-web.pdf PSI,* 2013.

[20] B. Lothenbach und F. Winnefeld, „ Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement,“ *Cement and Concrete Research,* Bd. 36, p. 209–226, 2006.

[21] T. Matschei, B. Lothenbach und F. Glasser, „Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO–Al2O3–SiO2–CaSO4–CaCO3–H2O,“ *Cement and Concrete Research,* Bd. 37, pp. 1379-1410, 2007.

[22] B. Pacewska und M. Nowacka, „Studies of conversion progress of calcium aluminate cement hydrates by thermal analysis method,“ *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* Bd. 117, Nr. 2, p. 653–660, 2014.

[23] A. N. Christensen, T. R. Jensen, B. Lebech, J. C. Hanson, H. J. Jakobsen und J. Skibsted, „Thermal decomposition of monocalcium aluminate decahydrate (CaAl2O4·10H2O) investigated by in-situsynchrotron X-ray powder diffraction, thermal analysis and 27Al, 2H MAS NMR spectroscopy,“ *Dalton Transactions - The international journal for inorganic, organometallic and bioinorganic chemistry,* pp. 455-462, 2008.

[24] A. Violante und P. M. Huang, „Formation mechanism of aluminium hydroxide polymorphs,“ *Clays and Clay Minerals,* Bd. 41, Nr. 5, pp. 590-597, 1993.

[25] T. Sato, „Preparation of Gelatinous Aluminium Hydroxide,“ *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie,* Bd. 391, pp. 69-78, 1972.

[26] B. Lothenbach, P. Durdzinski und K. De Weerdt, „Thermogravimetric analysis,“ in *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, Boca Raton, United States, Taylor & Francis Group, 2016, pp. 177-211.

[27] F. Winnefeld und B. Lothenbach, „Phase equilibria in the system Ca4Al6O12SO4 - Ca2SiO4 - CaSO4 - H2O referring to the hydration of calcium sulfoaluminate cements,“ *RILEM Technical Letters,* pp. 10-16, 2016.

[28] P. H. Hsu, „Aluminum hydroxides and oxyhydroxides,“ in *Minerals in Soil Enviroments*, S. S. S. Am., Hrsg., Madison, WI, J.B. Dixon and S.B. Weed, 1989, pp. 99-143.

Beyer, D., Lohaus, L., Cotardo, D., Schack, T.

Verarbeitbarkeit und Robustheit von Ökobetonen mit reduziertem Zementgehalt

1. Einleitung

Durch die in den vergangenen Jahren intensivierte Nachhaltigkeitsdiskussion im Bauwesen ist die CO_2-Last der Betonbauweise verstärkt in den Fokus gerückt. Ein Großteil wird dabei durch den Zementklinker verursacht, bei dessen Produktion ca. 7 % der anthropogenen Treibhausgasemissionen weltweit freigesetzt werden. Unter der Prämisse der weiteren Verwendung des Betons als Massenbaustoff gilt es, die Ressourcen- und CO_2-Effizienz der Betonbauweise zu steigern. Hierfür wird in erster Linie eine Reduktion des Zementklinkergehalts im Bindemittel angestrebt. Dies kann durch die Wahl alternativer Zemente bzw. Bindemittel erfolgen, wie calcinierte Tone, klinkerarme CEM V und CEM VI-Zemente oder Spezialzemente wie Celitement, um nur einige Beispiele zu nennen.
Nachfolgend wird eine andere Herangehensweise diskutiert, welche auf Grundlage von Normzementen die Betonkomposition dahingehend anpasst, dass übliche Betoneigenschaften mit deutlich reduziertem Zement- bzw. Klinkergehalt erreicht werden. Ein großer Teil des Zementklinkers im Beton wird dabei durch reaktive und/oder inerte Zusatzstoffe substituiert [1,4]. Dazu wird eine Absenkung des Wassergehalts auf ein baupraktisches Minimum angestrebt. Durch eine gezielte granulometrische Abstimmung der Gesteinskörnungssieblinie und der Betonzusatzstoffe, kann eine effiziente Nutzung des verbliebenden Wassers bei gleichzeitiger Verwendung hoher Gehalte an hochwirksamen Fließmitteln (FM) sichergestellt werden, vgl. Abbildung 1. Insofern sind so konzipierte Ökobetone immer durch eine hohe Fließmittelkonzentration gekennzeichnet, um die Anforderungen an die Festbeton-, Dauerhaftigkeits- und Verarbeitungseigenschaften zu erfüllen [1,2,9].

Zement
Betonzusatzstoffe
Sandpartikel
Sandpartikel
Normalbeton
Optimierung der Packungsdichte
Optimierung der Wassereffizienz

Abb.1: Konzept zur Minimierung des Wassergehalts [2]

Unter baupraktischen Bedingungen können, z.B. durch übliche Schwankungen bei der Dosierung des Wassergehalts, Abweichungen von den Soll,- bzw. Ausgangsbeton-zusammensetzungen auftreten, welche sich insbesondere auf die Verarbeitbarkeit des Betons auswirken. In diesem Zusammenhang beschreibt die Robustheit eine systemische Eigenschaft des Betons, welche die Reaktion auf diese Abweichungen beinhaltet [10].
Bisher wird für herkömmliche Betone die Verarbeitbarkeit und Robustheit auf Basis von Erfahrungswerten sichergestellt. Die Beurteilung erfolgt dabei über die Frischbetoneigenschaften, wobei maßgeblich das Ausbreitmaß als Indikator herangezogen wird. Im Vergleich zu herkömmlichen Betonen sind Ökobetone durch einen stark erhöhten Mehlkorn- und Fließmittelgehalt bei gleichzeitig stark reduziertem

Wassergehalt charakterisiert. Unter Berücksichtigung dieser Rahmenbedingungen stellt sich die Frage, wie derart konzipierte Ökobetone auf eine unplanmäßige Erhöhung des Wassergehalts reagieren und wie robust sie sind. Einerseits wird durch die Erhöhung des Mehlkorn- und Fließmittelgehalts und die Reduktion des Wassergehalts die Wasserfilmdicke um die Leimpartikel drastisch reduziert. Durch den hohen Mehlkorngehalt steht eine vergrößerte Partikeloberfläche zur Verfügung. Eine günstige Auswirkung dieser Aspekte, ähnlich wie bei Selbstverdichtenden Beton (SVB), hinsichtlich einer zusätzlichen Wasserzugabe kann vermutet werden. Andererseits ist bei Ökobetonen ein wichtiger Aspekt, dass bei zunehmender Fließmittelwirkung der Wasseranspruch des Leims bei gleichbleibender Fließfähigkeit abnimmt [3,10,11]. Durch die hohe Fließmittelkonzentration liegt eine stark ausgeprägte Dispergierung der Leimpartikel vor. Eine zusätzliche Wasserzugabe über einen kritischen Punkt hinaus, kann sich möglicherweise sensibel auf den interpartikulären Stützeffekt der Leimpartikel auswirken [3,13]. Dies hätte eine Absonderung von „Überschusswasser", also eine Entmischung des Systems zur Folge [13]. Inwiefern sich die zuvor beschriebenen Effekte auf die Robustheit von Ökobetonen auswirken, lässt sich jedoch nicht mittels klassischer Untersuchungs- und Bewertungsmethoden für Frischbeton abbilden. Erste Ansätze hierzu liefern Herangehensweisen zur Untersuchung des Sedimentations- bzw. Entmischungsverhaltens aus dem Bereich der Hochleistungsbetone (z.B. SVB), die sich jedoch nicht ohne weiteres auf fließfähige Konsistenzbereiche (F5-, F6-Betone) übertragen lassen. Der vorliegende Beitrag stellt zunächst ein baupraktisches Entwurfskonzept für Ökobetone vor, welches eine vergleichbare Leistungsfähigkeit des Festbetons und der Dauerhaftigkeit wie bei herkömmlichen Betonen ermöglicht [9]. Darauf aufbauend werden die Auswirkungen von Wassergehaltsschwankungen hinsichtlich der Verarbeitbarkeit von Ökobetonen beschrieben, anhand derer die Robustheit charakterisiert werden kann. Die Ergebnisse resultieren aus verschiedenen Forschungsvorhaben zur Thematik Ökobeton, die am Institut für Baustoffe der Leibniz Universität Hannover durchgeführt worden sind [1,2,3,5].

2. Performance-basiertes Entwurfskonzept für Ökobetone

In den letzten Jahren entstand eine Vielzahl an Entwurfsstrategien für Betone mit verminderter CO_2-Last [6,7]. Bei dem in diesem Beitrag vorgestellten Entwurfskonzept zur Herstellung von Ökobetonen stehen von der Leim- über die Mörtel- bis hin zur Betonebene stets die Verarbeitungseigenschaften im Fokus des Betonentwurfs. Dabei wird die technische Leistungsfähigkeit hinsichtlich der zu erbringenden Festbetonanforderungen aus der Bauaufgabe mit der Umweltverträglichkeit (CO_2-Bilanz) in Einklang gebracht. Dabei wird der Austausch des Zements durch einen reaktiven oder inerten Ersatzstoff fokussiert, wobei stets die lokale Verfügbarkeit der verwendeten Materialien zu berücksichtigen ist. Die Zementsubstitution führt zunächst zu einer Reduktion der Leistungsfähigkeit im Hinblick auf die Festbetonanforderungen, die mit einer entsprechenden Reduktion des Wassergehalts kompensiert werden muss. Die mögliche Austauschmenge des Zements ist somit in Abhängigkeit der Reaktivität der Betonzusatzstoffe durch die geforderte Leistungsfähigkeit und durch die mögliche Reduktion des Wassergehalts limitiert.
Auf Basis der Grundsätze zur Optimierung der Wassereffizienz nach *Gläser* [2] wurde von *Begemann* [1] eine performance-basierte Entwurfsstrategie für Ökobetone entwickelt. Dabei wird im ersten Schritt durch die Kombination eines hochreaktiven Portlandzements (CEM I 52,5 R) mit einem reaktiven oder inerten Betonzusatzstoff (BZS) zunächst eine Bindemittelkomposition mit variierendem Substitutionsgrad (80 %,

60 %, 40 % und 20 Vol.-%) festgelegt. In einem zweiten Schritt wird eine aus normativen Vorgaben und Erfahrung abgeleitete Ausgangszusammensetzung aus der gewählten Bindemittelkomposition und einem lokal verfügbaren Sand festgelegt. Durch die Verwendung einer hohen Fließmittelkonzentration (hier 20 Vol.-% bezogen auf Wasser) wird ein definierter, unter praktischen Bedingungen erzielbarer voll-dispergierter Grenzzustand sichergestellt. Damit kann näherungsweise eine vergleichbare Fließmittelwirkung angenommen werden, wie sie bei allen üblichen Zusatzstoff-Zement-Systemen für Praxisanwendungen von Ökobetonen relevant wird, vgl. Abbildung 2.

Abb.2: Vorgehen zur Abstimmung der Mörtelzusammensetzung, gestrichelter Bereich: Methodik zur Optimierung der Teilchenbeweglichkeit (oben links); Ergebniskurve eines optimalen volumetrischen Bindemittel/Sand-Verhältnis für CEM I 52,5 R (oben rechts)

Im dritten Schritt werden nun Mörtelzusammensetzungen granulometrisch abgestimmt [2]. Zur Optimierung der Wassereffizienz wird das volumetrische Verhältnis zwischen der eingesetzten Bindemittelkombination und dem Sand bestimmt, bei dem das mit Fließmittel modifizierte Anmachwasser optimal in Konsistenz umgesetzt werden kann. Die Bindemittelmenge der untersuchten Mörtel wird sukzessive erhöht und gegen Sand ausgetauscht. Dabei bleibt die Menge der Wasser-Fließmittel-Kombination (sehr hohe FM-Dosierung, über der Sättigungsgrenze) konstant, der w/z-Wert, bzw. der $(w/z)_{eq}$-Wert variiert also. Insofern wird hierbei bewusst von den späteren Praxiseinstellungen abgewichen, da nicht die erforderliche Fließmittelmenge, sondern die granulometrische Abstimmung zum Verhältnis zwischen Bindemittel und Sand, bei der ein maximales Ausbreitfließmaß (Hägermann-Konus) erzielt wird, ermittelt werden soll.

Abb.3: Einfluss des Zusatzstoffes auf die Optimierung des Bindemittel/Sand-Verhältnis zur Steigerung der Wassereffizienz der FA-Bindemittelkombinationen (unten links); Flüssigkeitsanspruch bei unterschiedlicher Fließmittelkonzentration (unten rechts) [9]

In einem 4. Schritt kann dann ein für Praxisanwendungen günstiges Verhältnis von FM/Wasser eingestellt werden. Das Vorgehen ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt. Erfahrungsgemäß ist es vorteilhaft, die Einstellung der Fließmittelkonzentration bei einer Konsistenz von ca. 27 cm vorzunehmen. Aus Voruntersuchungen konnten für Ökobetone sinnvolle FM/W-Verhältnisse im Bereich von etwa 1:40 bis 1:20 identifiziert werden. Abschließend wird die resultierende Betonzusammensetzung dann unter Berücksichtigung einer lokal verfügbaren Grobkornsieblinie nach klassischem Vorgehen vervollständigt. Eine detailliertere Beschreibung des Entwurfskonzeptes kann [1,5,8] entnommen werden.

3. Versuchskonzeption

Unter Verwendung des zuvor beschriebenen Entwurfskonzepts für Ökobetone sind nachfolgend die in Tabelle 1 aufgeführten Betonzusammensetzungen hinsichtlich der Verarbeitbarkeit und der Robustheit des Frischbetons eingehender betrachtet worden. Der verwendete Referenzbeton wurde in Anlehnung an EN 206 mit einer für den Hannoverschen Raum typischen Zusammensetzung festgelegt.
Durch den Vergleich der Auswirkungen von Wassergehaltsschwankungen soll eine Beurteilung der Verarbeitbarkeit und Robustheit bei Ökobetonen erfolgen. Zu diesem Zweck sind ergänzend zu den Sollzusammensetzungen jeweils auch solche mit einem um 15 l/m³ erhöhten Wassergehalt hergestellt worden, um den Einfluss infolge praxistypischer Wassergehaltsschwankungen auf die Frischbetoneigenschaften zu erfassen. Auf eine reduzierte Wasserzugabe wird von vornherein verzichtet, da die damit verbundene Konsistenzabnahme unweigerlich eine ungenügende Verarbeitbarkeit der Ökobetone zur Folge hätte. Bei den Untersuchungen stand neben der Fließfähigkeit, als Indikator für die Verarbeitbarkeit, insbesondere die Sedimentationsneigung, als Indikator für die Robustheit, im Fokus. Die Beurteilung der Sedimentationsneigung erfolgte in Anlehnung an das aus dem Bereich des Selbstverdichtenden Betons (SVB) bekannte Verfahren, dem so genannten „Auswaschversuch", jedoch unter Aufbringung zusätzlicher Rütteleinwirkungen.

3.1 Betonzusammensetzungen

Tab. 1: Auszug aus den untersuchten Betonzusammensetzungen

	Ref.	Ref. + 15 l/m³	FA 60%	FA 60% + 15 l/m³	FA 80%	FA 80% + 15 l/m³
	[kg/m³]		[kg/m³]		[kg/m³]	
CEM I 52,5 R	-		204		113	
CEM II/A-S 42,5 N	300		-		-	
Flugasche	60		213		313	
Sand 0/2	704		713		699	
Gesteinskörnung 2/8	352		357		347	
Gesteinskörnung 8/16	704		708		697	
Wasser	165	180	125	140	127	142
Fließmittel	3,3		6,3		6,4	
Leimgehalt [l/m³]	295	310	290	305	305	320
V_W/V_F [-]	1,2	1,3	0,8	0,9	0,7	0,8
FM/W [-]	1:50	-	1:20	-	1:20	-
w/b [-]	0,46	0,5	0,30	0,34	0,30	0,34
CO_2-Äquivalent [kg/m³]*	301		201		114	
* nach ÖKOBAUDAT						

4. Auswirkungen von Wassergehaltsschwankungen auf die Verarbeitbarkeit und die Robustheit bei Ökobetonen

Bei Betrachtung der Ausgangsbetonzusammensetzungen war ein geringfügig größeres Ausbreitmaß bei den Ökobetonen im Vergleich zum Referenzbeton festzustellen, siehe Tabelle 2. Darüber hinaus zeigten die untersuchten Ökobetone eine deutliche Zunahme der Trichterauslaufzeit des Betons, also eine Herabsetzung der Fließgeschwindigkeit, die mit einer erhöhten Viskosität des Betons korreliert (Tabelle 2 und Abbildung 5). Diese hohe Viskosität kann in erster Linie auf die Erhöhung des Mehlkorngehalts und die Minimierung des Wassergehalts zurückgeführt werden [3,10,11]. Zusätzlich konnte bei den Ökobetonen eine Zunahme des Luftgehalts ermittelt werden (Tabelle 2). Diese Erhöhung lässt unter Berücksichtigung der hohen Viskosität auf eine Verminderung der Entlüftungsneigung schließen.

Tab. 2: Auszug aus den ermittelten Frischbetonergebnissen

	Ref.	**Ref. + 15 l/m³**	**FA 60%**	**FA 60% + 15 l/m³**	**FA 80%**	**FA 80% + 15 l/m³**
Ausbreitmaß [cm]	50	64	52	65	54	67
Trichterauslaufzeit [Sek.]	13,9	3,1	43,5	23,6	60,7	27
Luftgehalt [Vol.-%]	1,7	1,4	2,5	2,3	2,9	2,7
Auswaschversuch Abw. v. Mittel > 4 mm (oben) [Vol.-%]	-14,31	-16,15	-7,72	-15,29	-14,56	-20,54
Auswaschversuch Abw. v. Mittel > 4 mm (unten) [Vol.-%]	6,57	7,46	5,35	8,35	1,87	5,78

Eine Erhöhung des Wassergehalts führte beim Ausbreitmaß aller untersuchten Betone zunächst zu einer vergleichbaren Konsistenzsteigerung (Tabelle 2). Die Ökobetone waren mit zunehmendem Mehlkorn- und Fließmittelgehalt durch eine deutliche Verflüssigung des Betons und einer Zunahme der Entmischungsneigung in der Randzone gekennzeichnet, vgl. Abbildung 4.

Abb.4: Ausbreitmaß - Zunahme der Entmischungsneigung in der Randzone

Sowohl bei herkömmlichen Betonen (Referenzbeton), als auch bei Ökobetonen zeigte sich durch eine erhöhte Wasserzugabe eine deutliche Abnahme der Trichterauslaufzeit. Dabei war die Zunahme der Fließgeschwindigkeit beim Referenzbeton wesentlich ausgeprägter als bei den Ökobetonen, vgl. Abbildung 5.

Abb.5: Trichterauslaufzeit an Beton (links); Zusammenhang zwischen Fließgeschwindigkeit und Sedimentationsneigung (rechts)

Um die Effekte auf die Robustheit darzustellen, ist zusätzlich die Sedimentationsneigung anhand des Auswaschversuchs untersucht worden. Bei vergleichender Betrachtung der untersuchten Ausgangszusammensetzungen ließen Ökobetone tendenziell eine geringere Sedimentationsneigung als der Referenzbeton erkennen. Eine Erhöhung des Wassergehalts um 15 l/m³ führte insbesondere bei den Ökobetonen, neben der bereits festgestellten Absonderung von Wasser, zu einem ausgeprägten Absinken der Gesteinskörnung, vgl. Abbildung 6.

Abb.6: Absinken der GK – Vergleich oberes Drittel (links); Absinken der GK – Vergleich unteres Drittel (rechts)

Mit zunehmendem Zementsubstitutionsgrad und steigender Fließmittelkonzentration zeigte sich im Vergleich zum Referenzbeton bei den Ökobetonen eine stärkere Sedimentationsneigung. In Abbildung 7 wird das Ausmaß der abgesunkenen Gesteinskörnung des Betons mit erhöhtem Wassergehalt ins Verhältnis zum Ausgangsbeton gestellt. Die daraus resultierende relative Zunahme der Sedimentationsneigung wird in Abhängigkeit zur Fließmittelkonzentration aufgetragen.

Abb.7: relative Zunahme der Sedimentationsneigung infolge erhöhten Wassergehalts in Abhängigkeit zur Fließmittelkonzentration

5. Schlussfolgerungen

Der vorliegende Beitrag stellt zunächst ein Entwurfskonzept für Ökobetone vor, auf dessen Grundlage mit herkömmlichen Zusatzstoffen (hier: Steinkohlenflugasche) klinkerreduzierte Betonzusammensetzungen entwickelt und hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit und Robustheit untersucht worden sind. Für die entwickelten Ökobetone konnte eine mit dem Referenzbeton vergleichbare Leistungsfähigkeit hinsichtlich Festigkeit und Dauerhaftigkeit nachgewiesen werden [9]. So konzipiert Ökobetone unterscheiden sich von herkömmlichen Betonen ähnlicher Leistungsfähigkeit typischerweise durch eine deutliche Erhöhung des Mehlkorn- und Fließmittelgehalts bei gleichzeitiger Reduktion des Wassergehalts. Hieraus ergeben sich folgende Effekte:

- Die Verarbeitbarkeit von Ökobetonen verändert sich signifikant in ihrer Charakteristik. Während die Ausbreitmaße der Ökobetone sogar noch geringfügig größer waren als das des Referenzbetons, waren die Fließgeschwindigkeiten der Ökobetone sehr stark reduziert (Trichterauslaufzeiten trotz Rütteleinwirkung bis ca. 60 Sekunden). Das visuell beobachtete Entlüftungsverhalten zeigte sich bei den Ökobetonen im Vergleich zu herkömmlichen Betonen verschlechtert. Der verbleibende Luftgehalt lag bei den Ökobetonen etwa 1 % höher als beim Referenzbeton, was die Autoren jedoch als einen durchaus tolerablen Wert einstufen.
- Eine Erhöhung des Wassergehalts um 15 l/m^3 führte bei allen Betonen zu einer vergleichbar großen Zunahme des Ausbreitmaßes. Demgegenüber stieg die Fließgeschwindigkeit beim Referenzbeton etwa um das Vierfache, bei den Ökobetonen nur etwa um das Doppelte der ursprünglichen Werte an. Dies entspricht weiterhin einem niedrigen Niveau. Dennoch kam es bei den Ökobetonen bereits beim Ausbreitversuch zu einer deutlichen Absonderung von Wasser. Im Auswaschversuch konnte darüber hinaus ein entsprechend ausgeprägtes Absinken der Gesteinskörnung festgestellt werden.
- Diese Entmischungserscheinungen lassen sich durch die hohen Fließmittelkonzentrationen, die bei Ökobetonen nahe der Sättigungsgrenze liegen, erklären. Bei einem solch hohen Fließmittelgehalt erzeugt zusätzliches Wasser eine ausgeprägte Herabsetzung der interpartikulären Stützwirkung der Leimpartikel [10,12,13].
- Beim Referenzbeton wurde zwar ebenso eine Zunahme der Sedimentation infolge des um 15l/m^3 erhöhten Wassergehalts festgestellt, jedoch waren die

Veränderungen im Vergleich zum Ökobeton deutlich geringer. Insofern können herkömmliche Betone durchaus als robust bezeichnet werden.

Es konnte gezeigt werden, dass sich Ökobetone hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit nicht allein mit dem Ausbreitversuch charakterisieren lassen. Vielmehr zeigen sie ein gegenüber Normalbeton verändertes rheologisches Verhalten, das anhand erweiterter Frischbetonuntersuchungen ebenso erfasst werden sollte, wie ihre Sedimentations-stabilität und Robustheit hinsichtlich (unbeabsichtigt) erhöhter Wassergehalte.

Tendenziell zeigen Ökobetone, die bei gleichem Ausbreitmaß und bei vergleichbarer Leistungsfähigkeit im Festbeton eine deutlich verbesserte CO_2-Bilanz aufweisen, eine mit zunehmender Zementklinkerreduktion sich verschlechternde Verarbeitbarkeit (höhere Viskosität und Klebrigkeit, schlechtere Entlüftung) und geringere Robustheit (stärkeres Absinken der Gesteinskörnung) gegenüber Wassergehaltsschwankungen. Um dieser Problematik zu begegnen, werden für die praktische Anwendung von Ökobetonen ggf. weitere Optimierungsschritte, z.B. hinsichtlich der Sandsieblinie [6], zumindest aber erweiterte Qualitätssicherungsmaßnahmen erforderlich. In diesem Zusammenhang erscheint es auch notwendig, baustellengeeignete Prüfverfahren zu etablieren, welche Kenngrößen zur Beurteilung der Sedimentationsstabilität und Robustheit von Betonen mit hoher Fließmittel-konzentration liefern können.

6. Literatur

[1] Lohaus, L.; Begemann, C.; et. al.: A new performance-based design concept for developing CO_2-reduced "*Redcarb*"-concrete, In Eco-Crete, Reykjavik, 2014.

[2] Gläser, T.: Eine neue Methode zur Optimierung der Teilchenbeweglichkeit für den Entwurf bauaufgabenspezifischer Hochleistungsbetone. Dissertation, Hannover, 2018.

[3] Abebe, Y.: "Flowable and stable concrete – Design, characterization and performance evaluation," Dissertation, Hannover, 2017.

[4] Haist. M. et. al.: Design and Properties of Sustainable Concrete. In: fib-Symposium, Kopenhagen, 2015.

[5] Budelmann, H., Lohaus, L., Wolter, A., et. al.: Development and evaluation concept for CO_2-reduced concretes. In: BWI Betonwerk International. H. 3, S. 12-22, 2015.

[6] Fennis, S. A. A. M.: Design of ecological concrete by particle packing optimization, Ph.D. Thesis, (Technical University of Delft, Netherlands, 2011).

[7] Proske, T., et. al.: Eco-friendly concrete with highly reduced cement content, Proceedings of the International Conference in Dundee, Scotland, 2012.

[8] Wachsmann, A., et. al.: Technische und ökologische Leistungsfähigkeit von Betonen mit hohen Zusatzstoffgehalten. 19. Internationale Baustofftagung, Weimar, 2015.

[9] Begemann, C.; Lohaus, L.: Robust Design and Durability of CO_2-reduced Concrete with high Amount of Supplementary Cementitious Materials; 2. International Conference on Concrete Sustainability (ICCS16), Madrid, 2016.

[10] Begemann, C.; et. al.: Mischungsstabilität von fließfähigen Betonen – rheologische Messungen zur Bestimmung des Einflusses von Leim, Mörtel und Gesteinskörnung, Tagungsband 27. Konferenz: Rheology of Building Materials, Regensburg, März 2018.

[11] Lohaus, L., et. al.: Der fließmittelbasierte Ansatz zur Optimierung von Hochleistungsbetonen; Institut für Baustoffe; Hannover, 2005.

[12] J. Wallevik, "Rheological properties of cement paste: Thixotropic behavior and structural breakdown," Cement and Concrete Research, Vol. 39, pp. 14-29, 2009.

[13] Lowke, D.: Sedimentationsverhalten und Robustheit Selbstverdichtender Betone, Dissertation, München, 2013.

Ansprechpartner:

M.Eng. Dries Beyer, Institut für Baustoffe, Leibniz Universität Hannover
Appelstraße 9a, 30167 Hannover

Klische, M.

Anwendung von CSA-Zement

1. Einleitung

CSA-Zement (Calcium-Sulfo-Aluminat) wird von Buzzi Unicem in Italien und in den USA produziert und unter dem Namen „Next base“ vertrieben. Als Rohstoffe kommen ca. 35% Kalkstein, 40% Bauxit und 25% Gips zum Einsatz. Im Gegensatz zum Portlandzement entsteht durch den Brennprozess ein Klinker mit Yeelimit (ca. 55%) als reaktive Phase (Gleichung 1).

$$4CaO + 3Al_2O_3 + SO_3 \rightarrow 4CaO\ 3\ Al_2O_3\ SO_3 \qquad \text{Gleichung 1}$$

Aufgrund zunehmender CO_2-Belastung bietet der CSA-Zement eine Alternative zu Portlandzement. CSA-Zementklinker wird bei etwa 1300°C im Drehrohofen gebrannt und damit ist der Brennstoffbedarf geringer als beim Portlandklinker [1]. Im Gegensatz zum Portlandklinker wird weniger Kalkstein als Rohstoff eingesetzt, sodass der CO_2- Ausstoß als Folge der Entsäuerung des Kalksteins geringer ist. Bei der CSA- Klinkerproduktion können etwa 20% Treibhauspotential eingespart werden. [2]

Nach der Klinkerproduktion wird der Klinker gemahlen und mit ca. 20% Anhydrit gemischt. Die Zugabe des Calciumsulfates ist für die festigkeitsbildenden Reaktionen notwendig (Gleichung 2). Nach der Wasserzugabe kommt es zu einer schnellen Bildung von Ettringit und Aluminiumhydroxid mit hohen Frühfestigkeiten. [3]

$$C_4A_3\bar{s} + 2C\bar{s} + 38H \rightarrow C_6A\bar{s}_3H_{32} + 2AH_3 \qquad \text{Gleichung 2}$$

Darin bedeuten:

CH	Calciumhydroxid
$C\bar{s}$	Calciumsulfat
$C_4A_3\bar{s}$	Calcium-Sulfo-Aluminat (Yeelimit)
$C_6A\bar{s}_3H_{32}$	Ettringit
AH_3	Aluminiumhydroxid
H	Wasser

Die Zugabe von Calciumhydroxid führt zur Bildung von expansivem Ettringit (Gleichung 3), und wirkt dadurch dem Schwindprozess entgegen. Als zusätzliche Calciumquelle wird Portlandzement eingesetzt. Bei der Reaktion von Portlandzement entsteht Calciumhydroxid, welches weiter mit Yeelimit und Calciumsulfat zu Ettringit reagieren kann. Während bei Gleichung (2) 1 Mol Ettringit entsteht, reagiert der Yeelimit bei Portlandzementzugabe zu 3 Mol Ettringit. [4]

$$C_4A_3\bar{s} + 6CH + 8C\bar{s} + 90H \rightarrow 3C_6A\bar{s}_3H_{32} \qquad \text{Gleichung 3}$$

2. Norm

CSA-Zement wird nicht in der EN 197 beschrieben, jedoch erlaubt die allgemeine bauaufsichtliche Zulassung Z-3.15-2130 vom 18.07.2016 in Deutschland den Einsatz des Next base SR03 für die Herstellung von Mörtel und Beton gemäß DIN EN 206-1 und DIN 1045-2. Einschränkungen gibt es im Bereich von Einpressmörteln, massigen Bauteilen nach DAfStb-Richtlinie sowie in Verbindung mit Spannstahl nach DIN EN 1992-1-1 (-NA). [5]
Es wird auf den Einsatz des SR03 als SR-Zement (hoher Sulfatwiderstand) nach DIN EN 197-1 hingewiesen.
Die Zertifizierung (ETA-13/0417) im Jahr 2013 fordert eine jährliche Überwachung durch den VDZ. Die Europäische Technische Zulassung erlaubt die Kennzeichnung mit einem CE-Zeichen. [6]

3. Ergebnisse/Diskussion

3.1 Kombinationen CSA – Zement nach EN 197

CSA-Zement kann in verschiedenen Dosierungen dem Portlandzement zugegeben werden. Um ein Ausschalen nach 3 Stunden zu ermöglichen, sollten mindestens 30% CSA eingesetzt werden. Folgende Untersuchungen am Normmörtel zeigen den Einfluss durch die Zugabe von CSA-Zement auf die Frühfestigkeiten eines CEM I 42,5 R. Bei den Endfestigkeiten nach 28 Tagen ist in der Regel nur ein geringer Festigkeitsunterschied zu beobachten. Aus Abb. 1 ist ersichtlich, dass die Zugabe von
10% Next base nur einen Einfluss auf das Erstarren hat und zu keiner Steigerung der
3 Stunden-Druckfestigkeiten führt.

Abb. 1: Festigkeitsentwicklung von Normmörteln auf Basis von CSA-PZ-Mischungen

Neben dem positiven Effekt der Festigkeitssteigerung führt die Zugabe von CSA- Zement zu einer Reduzierung der Schwindverformungen. Es wurden Prismen mit Schwindzapfen hergestellt und nach der Graf-Kaufmann-Methode gemessen. Die Mischungen mit 40 bzw. 50 % Portlandzement zeigen dabei sogar günstigere Werte als Next base allein, während die Ergebnisse bei höheren Zugabemengen von Next base im Bereich von Portlandzement liegen (Abb. 2).

Abb. 2: Längenänderung am Normmörtel auf Basis von CSA-PZ-Mischungen

Abb. 1 zeigt, dass Next base in die Festigkeitsklasse 42,5 R eingestuft werden kann. Bei einer Dosierung 40% CSA : 60% Normzement wurden verschiedene Normzemente nach EN 197 untersucht. Tab. 1 zeigt die unterschiedliche Festigkeitsentwicklung.
Alle Mischungen konnten mindestens 10 MPa Druckfestigkeit nach 5 Stunden erreichen. Nur die Kombination mit CEM III/A erfüllte nicht die Anforderung der Festigkeitsklasse 52,5 R. Vermutlich fehlte wegen der schnellen Hydratation des CSA- Zementes Sulfat oder $Ca(OH)_2$, um Hüttensand zu aktivieren [7]. Die Ergebnisse zeigen, dass trotz der Festigkeitsklasse von 42,5 R der Next base in Kombinationen mit Normzementen die Festigkeitsklasse 52,5 R erreichen kann.

Tab. 1: Druckfestigkeiten am Normmörtel bei 40% CSA + 60 % Zement nach EN 197 (Angaben in MPa)

	CEM I 52,5 N	CEM II / B-S 52,5 N	CEM II / A-LL 42,5 N	CEM II / A-S 52,5 R	CEM III / A 52,5 R
5 h	14	11	8	13	7
8 h	19	17	14	18	16
24 h	29	30	25	37	29
7 d	49	44	42	42	40
28 d	62	61	59	63	44

3.2 Zugabe von Verzögerung

In der Praxis hat sich die Kombination aus 60% Zitronen (ZS)- und 40% Weinsäure (WS) als verzögernde Zusätze bewährt. Beide Stoffe werden dem Zement als Pulver zugegeben. Weinsäure verzögert den CSA-Zement stärker, womit allerdings auch die Frühfestigkeiten negativ beeinflusst werden. Folgende Abb. 3 zeigt den Einfluss auf einen Normmörtel mit 100 % CSA. Ebenso wird der Einfluss der Verzögerungsart deutlich, der nach 24 h nicht mehr erkennbar ist.

Abb. 3: Einfluss von Verzögerung auf die Frühfestigkeiten

3.3 Sulfatwiderstand

Zur Überprüfung der positiven Wirkung auf den Sulfatwiderstand wurden Flachprismen nach der Prüfmethodik des Deutschen Institutes für Bautechnik DIBt [8] hergestellt. Abweichend davon wurde bei Temperaturen von 8° und bei 20°C gelagert.

Die besten Ergebnisse konnten mit den Kombinationen aus 50 M.-% CSA und einem hüttensandhaltigen Normzement erreicht werden. Tab. 2 zeigt die Längenänderungen von ausgewählten Normmörteln, die bei 8° und 20°C gelagert wurden.
Es ist ersichtlich, dass die Zugabe von Next base zu geringeren Längenänderungen führt und der Grenzwert von 0,5 mm/m nach 90 Tagen eingehalten wird.

Tab. 2: Längenänderung nach 90 d (Angaben in mm/m)

	EN 197 Zement		50 % CSA – 50% EN 197 Zement	
	8°C	20°C	8°C	20°C
CEM I 42,5 R	> 1,00	> 1,00	0,25	0,28
CEM I 52,5 R	> 1,00	> 1,00	0,20	0,45
CEM I 52,5 R (SR)	0,40	0,50	Ergebnisse folgen	
CEM III / A 42,5 R	0,08	0,25	0,08	0,18
CEM IV SR 42,5 R	0,50	0,50	0,25	0,45
CEM II A-LL 42,5 R	> 1,00	1,00	0,10	0,60
CEM II B-S 52,5 N	Ergebnisse folgen		0,00	0,23

3.4 Anwendung im Beton

Die Verwendung von CSA in der Betonindustrie bringt verschiedene Vorteile: Erhöhung der Frühfestigkeit, Widerstand gegenüber Sulfatangriff und Reduzierung des Schwindmaßes. Durch Zusätze (Lithiumcarbonat, Wein- oder Zitronensäure) und/oder geringeren w/z-Wert in Kombination mit einem beliebigen Fließmittel lassen sich die Eigenschaften des Betons einstellen.

Die Zugabe von CSA-Zement erlaubt die Verwendung von Zementsorten mit geringen Klinkeranteilen nach EN 197, auch im Falle von Anwendungen, bei denen solche

Zementsorten normalerweise die Anforderungen an die Druckfestigkeiten nicht erreichen.

In einem Laborversuch wurde ein Beton mit Größtkorn 8 mm, 400 kg/m³ Zement und einem w/z-Wert von 0,5 hergestellt. CSA Next Base wurde anteilig von 30 bis 50 M.-% hinzugegeben. Als Fließmittel kam ein PCE für die Fertigteilindustrie zum Einsatz, wobei sich die Dosierung bis 50 M.-% CSA-Anteil verdoppelte. Der Beton wurde mit 0,6 M.-% Fruchtsäure (60% Zitronen-, 40% Weinsäure) verzögert und blieb 45 min verarbeitbar.

Wie aus Tab. 3 ersichtlich beginnt eine deutliche Festigkeitsentwicklung nach 3 h. Etwa ein Drittel der 1 d-Druckfestigkeit konnten schon mit 40% CSA erreicht werden. Ab 2 bis 7 Tage bleiben die CSA-Kombinationen auf einem niedrigeren Niveau, da sich Ettringit um das C_3S-Korn bildet und spätere Reaktionen verzögert. Die Endfestigkeiten nach 28 Tagen sind dann wieder mit der Referenz vergleichbar.

Tab. 3: Druckfestigkeiten (Angaben in MPa)

	3 h	1 d	7 d	28 d
100% CEM II/A-S	n.p.	31,5	62,5	76,5
30% CSA + 70% CEM II/A-S	9,0	23,5	39,0	72,0
40% CSA + 60% CEM II/A-S	10,0	33,5	47,0	75,5
50% CSA + 50% CEM II/A-S	12,5	42,5	57,5	76,0

In hochfestem Beton mit einem w/z-Wert von 0,38 kam eine Kombination von 40 M.-% CSA und 60% M.-% CEM II/B-S zum Einsatz. Der Beton wurde mit 0,8 M.-% Fruchtsäure bezogen auf den Gesamtbindemittelanteil für 45 min verzögert.

Die Reaktion des Yeelimits führt zu einem schnelleren Verbrauch von Sulfat, das dem Hüttensand als Reaktionspartner im späteren Hydratationsverlauf fehlt. Die daraus resultierenden geringeren Druckfestigkeiten können durch Zugabe von Anhydrit bei der Kombination von CSA und hüttensandhaltigem Zement ausgeglichen werden, da sowohl Yeelimit als auch Hüttensand mit Sulfat festigkeitsbildend reagieren.

Tab. 4 zeigt den Einfluss nach Anhydritzugabe. Kombinationen von CSA und CEM II/B-S können hohe Frühfestigkeiten für hochfeste Betone erreichen.
Aus Tab. 4 geht weiterhin hervor, dass das Schwindverhalten infolge CSA-Zugabe um etwa 60% reduziert wird.

Tab. 4: Betoneigenschaften

	5 h	16 h	1 d	7 d	28 d	Schwinden
	[MPa]					[mm/m]
100% CEM I 52,5 N	n.b.	52,0	59,0	83,5	94,0	- 1,2
40% CSA + 58% CEM II/B-S + 2% Anhydrit	16,0	49,0	52,0	59,5	86,0	- 0,4
40% CSA + 56% CEM II/B-S + 4% Anhydrit	18,0	52,0	59,0	68,0	88,0	- 0,4

3.5 Fließestrich

Um die positiven Eigenschaften der Schwindreduktion zu nutzen, wurde ein Fließestrich auf Basis von CSA-Zement mit einem w/z-Wert von 0,75 entwickelt. Als Normzement kam ein CEM III/A zum Einsatz. Folgende Tab. 5 zeigt den Festigkeitsverlauf und gibt einen Hinweis auf das Fließverhalten nach 30 min (Hägermann-Trichter).

Tab. 5: Druckfestigkeitsentwicklung [MPa]

	Fließmaß 30 min	1 d	7 d	28 d
60% Next Base + 40% CEM III/A	21,5 cm	15,6	26,8	27,1
54% Next Base + 40% CEM III/A + 6% Anhydrit	20,5 cm	16,7	26,9	30,0

Nach Zugabe von 6% Anhydrit konnten die Festigkeiten weiter erhöht werden. Abb. 4 zeigt das Schwindverhalten, welches in einer 1-Meter langen Schwindrinne ermittelt wurde.

Abb. 4: Schwindverhalten eines Fließestrichs

4. Zusammenfassung

CSA-Zemente sind in den letzten Jahren kommerziell verfügbar und bieten neue Perspektiven im Bereich der hydraulischen Bindemittel.
Das schnellerhärtende CSA-Zement System bietet nicht nur der Trocken- mörtelindustrie Vorteile. Es kann auch in der Betonindustrie zum Einsatz kommen.

Neben den hohen Frühfestigkeiten bietet die Reduktion des Schwindmaßes für die Fertigteilindustrie viele Möglichkeiten. Bei Verwendung von 40-60% CSA in Kombination mit Portlandzement wird das Schwindmaß am effektivsten gemindert.
Auch der Einsatz im Transportbeton bietet Vorteile z.B. bei Fließestrich auf CSA-Basis, der den fugenlosen Einbau bei geringem Schwindverhalten ermöglicht. Die Rezeptur kann in dem Maße angepasst werden, dass eine Verarbeitungszeit von 90 min erreicht wird.

Der Einsatz klinkerarmer Zemente kann gesteigert werden, da auch diese in Kombination mit CSA-Zement Festigkeiten wie Portlandzemente erreichen.

Der Vorteil zur Erhöhung des Sulfatwiderstandes wurde bisher nur wenig wahrgenommen.

Die hier dargelegten Ergebnisse zeigen, dass Putze oder Betone unter Verwendung von Next base sulfatresistenter werden.

Literatur

[1] Gartner, E.: Industrially interesting approaches to „low-CO_2" cements, Cement and Concrete Research 34 (2004), S. 1489-1498

[2] Bogliolo, R.; Buzzi, L.; Canonico, F.; Paris, M.: Comparison of technical and environmental performance of concretes made with sulphoaluminate and ordinary Portland cement; - Congresso CTE (Rom), 27.-28.10.2016

[3] Muzhen, S.; Kurdowski, W.; Sorrentino, F.P.: Development in Non-Portland Cements, Proc. 9th Int. Congr. Chem. Cem, New Delhi 1992, Vol. 1, pp. 317-354

[4] Metha P.K., Mechanisms of expansion associated with ettringite formation, Cem Concr. Res. 3, 1973, S. 1-6

[5] Deutsches Institut für Bautechnik: Allgemeine bauaufsichtliche Zulassung, 2016

[6] Deutsches Institut für Bautechnik: Europäische Technische Zulassung ETA- 13/0417, 2013

[7] Gastaldi, D.: CSA and slag: towards CSA composite binders, Workshop Murten (Schweiz), 04.-06.06.2018

[8] Deutsches Institut für Bautechnik: Prüfplan für die Zulassungsprüfung von Hochofenzement CEM III/A 52,5 N-HS/NA, 2006

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. M. Klische marlen.klische@dyckerhoff.com
Wilhelm Dyckerhoff Institut
Dyckerhoffstr. 7
D-65203 Wiesbaden

Autoren: Schade, T., Wetzel, A., Middendorf, B.

Dauerhafte zementfreie Terrassenplatten auf Basis alkalisch aktivierter Bindemittel

1. Einleitung

Im Bereich der Garten- und Landschaftsarchitektur ist der Bedarf an verschmutzungsunempfindlichen Oberflächen permanent gestiegen. Um Ausblühungen auf Oberflächen zu vermeiden, werden Terrassenplatten aus zementgebundenen Systemen unter Zusatz von Hydrophobierungsmitteln im Hermetikverfahren hergestellt und zusätzlich Beschichtungen, basierend auf Polymerverbindungen, aufgetragen. Diese Beschichtungen sind allerdings nicht über einen längeren Zeitraum beständig und/oder kratzempfindlich. Zusätzlich haben die bestehenden Terrassenplatten häufig eine unzufriedenstellende Dauerbeständigkeit gegenüber mechanischen Verschleiß.

Alkalisch Aktivierte Bindemittel unter Verwendung von Hüttensand, in Folge als AAM bezeichnet, stellen eine CO_2-einsparende Alternative zu zementgebundenen Systemen dar. Es hat sich gezeigt, dass leicht lösliche alumo-silikatische Ausgangsstoffe mit einem geeigneten Aktivator reagieren und schließlich aushärten. Dieser Aktivator ist häufig eine Kombination aus einem Alkali-Hydroxid und einem Alkali-Wasserglas. Durch die Zugabe von Silikastaub zu einem AAM konnte an der Universität Kassel der w/b-Wert reduziert und auf diese Weise Druckfestigkeiten im Bereich von packungsdichteoptimierten Ultra-Hochleistungsbetonen von >150 N/mm² erzielt werden. Ausgehend von dieser Basisformulierung wurde eine Mischung für den Einsatz als Vorsatzbeton für Terrassenplatten entwickelt.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Charakterisierung der Ausgangsstoffe

Eine Alternative zu zementgebundenen Baustoffen stellen die sogenannten Geopolymere, auch alkalisch aktivierten Bindemittel (AAM) genannt, dar. In der Literatur werden diesen zementfreien Systemen eine hohe Unempfindlichkeit gegen mechanische Belastungen, eine geringe Neigung zur nachträglichen Ausblühung durch Calciumcarbonatbildung sowie starke Reduzierung der CO_2-Emissionen durch den Einsatz von Sekundärprodukten zugeordnet [1 -3].

Als Basismischung für den Vorsatzbeton wurde eine an der Universität Kassel optimierte Rezeptur verwendet. Diese beruht auf den Prinzipien des Ultrahochfesten Betons (UHPC) und soll eine dichte Oberfläche garantieren [4]. Als Ausgangstoffe einer Mischung aus AAM wurden die folgenden Stoffe definiert:

- Bindemittel:
  - Hüttensand
  - Silikastaub
- Gesteinskörnung:
  - Quarzsand
  - Quarzmehl
- Aktivator
  - Natronlauge (x mol/l)
  - Natriumsilikatlösung (Molverhältnis SiO_2:Na_2O = 3,4).

Bisherige Untersuchungen haben ergeben, dass die Kombination von Wasserglas und Lauge zu einer Verbesserung der Dauerhaftigkeit sowie der Einsatz von Silikastaub zu einer Verbesserung der Rheologie führt, sodass der Wasser/Bindemittel-Wert reduziert werden kann [4]. Deshalb wurden Natronlauge und Natriumwasserglas mit dem Wasseranteil der jeweiligen Lösung zu gleichen Teilen im Wasser/Bindemittel-Wert berücksichtigt. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden zusätzlich Pigmente zur Verbesserung der Oberflächenoptik hinzugegeben.

In weiteren Versuchen wurde auch der Kernbeton zementfrei hergestellt. Die Basis-Kernbetonrezeptur des Projektpartners wurde durch Hüttensand als Bindemittel ersetzt, als Aktivator wurde Natronlauge verwendet.

2.2. Herstellung im Hermetikverfahren

Die Herstellung der Terrassenplatten kann im Hermetikverfahren erfolgen, bei dem ein wasserreicher Vorsatzbeton mit einem „trockenen“ Kernbeton unter Druck zusammengepresst wird (Abb. 1) [5]. Das überschüssige Wasser aus dem Vorsatzbeton wird dabei in den Kernbeton gepresst, sodass eine Vorsatzschicht mit einer geringen Kapillarporosität entsteht. Daraus folgend resultiert ein dichtes Gefüge der Oberfläche, sodass ein Baustoff mit erhöhten Dauerhaftigkeits- und Festigkeitseigenschaften entsteht.

Das Hermetikverfahren besteht aus 7 Schritten. Im ersten Schritt wird die Schalung gereinigt und vorbereitet. Anschließend wird der gemischte Frischbeton in die Schalung eingefüllt. Im dritten Schritt wird der Frischbeton gerüttelt und verteilt, sodass auch Eckbereiche gleichmäßig befüllt sind. Anschließend wird der Kernbeton auf den frischen Vorsatzbeton aufgefüllt und auf eine vorgegebene Höhe dosiert sowie abgestrichen. Im nächsten Schritt wird der Kernbeton leicht vorgepresst, bevor im sechsten Schritt das eigentliche Pressen stattfindet. Im letzten Schritt werden die Terrassenplatten mit ausreichender Grünstandfestigkeit entschalt. Die Proben werden automatisch aus der Schalung entnommen, bewegt und letztlich unmittelbar gelagert.

Die Anzahl der gleichzeitig herstellbaren Menge an Terrassenplatten ist abhängig von der jeweiligen Hermetikpresse, siehe Abb. 2.

1: Form vorbereiten
2: Vorsatz einfüllen
3: Vorsatz verteilen
4: Kernbeton einfüllen
5: Vorpressen
6: Hauptpressen
7: Entschalen

Abb. 1: 7 Schritte des Hermetikverfahrens zur Produktion der Terrassenplatten

Abb. 2: Hermetikpresse zur Herstellung von bis zu 4 Terrassenplatten je Durchgang [5]

2.3. Laborversuche

Vorversuche zur Anpassung der Frisch- und Festbetoneigenschaften der Vorsatzbetonmischung erfolgten an einem Intensivmischer der Firma Eirich mit einem Fassungsvermögen von 1L.

Im ersten Schritt wurden erste „runde“ Prototypen der Terrassenplatten im Labormaßstab mit einem Durchmesser von 5 cm hergestellt. Im folgenden Schritt wurden die Proben mittels einer speziell angefertigten Pressvorrichtung hergestellt. Die Schalungsform war quadratisch, sodass zugleich ein Einfluss der Fließfähigkeit in den Eckbereichen simuliert werden konnte. Dafür wurde eine quadratische Spezialschalung mit einer Fläche von 10 x 10 cm² verwendet.

Die Bestimmung der Erstarrungszeit (Verarbeitbarkeit) des Frischbetons erfolgte mittels Vicat-Nadelgerät gemäß DIN EN 196-3. Zusätzlich wurde das Ausbreitmaß nach verschiedenen Zeitschritten untersucht, sodass die Konsistenzveränderung nach Mischende analysiert werden konnte.

2.4. Werksversuche

Bei der Vorbereitung auf die Werksversuche mussten zuvor Scaling-Up-Effekte bei der Nutzung einer größeren Mischmenge untersucht werden. Darüber hinaus sollte die Mischzeit für einen prozessoptimierten Ablauf möglichst geringgehalten werden.

Das primäre Ziel, die Erstellung von Prototypen, konnte bereits frühzeitig beim ersten Werksversuch erreicht werden. Um das Aussehen der Terrassenplatten weiter zu verbessern, wurden beim zweiten Werksversuch Pigmente hinzugegeben. Zusätzlich wurde der Kernbeton aus Hüttensand und somit eine zementfreie Terrassenplatte hergestellt. Ein Überblick über die hergestellten Proben während der beiden Werksversuche gibt die folgende Auflistung:

1. Werksversuch

- Platte 1: Geopolymervorsatzbeton ohne Pigmente mit zementärem Kernbeton (GVoP-ZK)

2. Werksversuch

- Platte 1: Geopolymervorsatzbeton ohne Pigmente mit zementärem Kernbeton (GVoP-ZK)
- Platte 2: Geopolymervorsatzbeton mit Pigmenten mit zementärem Kernbeton (GVmP-ZK)
- Platte 3: Geopolymervorsatzbeton mit Pigmenten mit Geopolymerkernbeton (GVmP-GK).

Die Terrassenplatten wurden im Hermetikverfahren hergestellt. Allerdings wurde aus Reinigungsgründen der Mischvorgang des Vorsatzbetons (Vorstufe zu Schritt 2, siehe Abb. 1) separat an einem Zwangsmischer der Firma Zyklos mit einem Fassungsvermögen mit 30L durchgeführt und der Frischbeton manuell hinzugegeben. An den hergestellten Proben wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt und mit den Anforderungen nach DIN EN 1339 [6] verglichen:

- Biegezugfestigkeit
- Abriebwiderstand
- CDF-Test
- (Tropftest zur Bestimmung der Ausblühneigung).

3. Ergebnisse

3.1. Optimierung des Vorsatzbetons und des Kernbetons

Die Bindemittel für den Vorsatzbeton wurden gemäß den Anforderungen des Industriepartners angepasst, um die Herstellung im Hermetikverfahren zu ermöglichen:

- Verarbeitungszeit > 90 Minuten
- Ausbreitmaß, gemessen mittels Hägermanntisch nach 5 Schlägen > 15 cm
- Druckfestigkeit > 40 MPa.

Der Anteil des verwendeten Wasserglases wurde konstant gehalten und damit die Erstarrungszeit und Festigkeit über die Molarität (Feststoffanteil in der Lösung) der Natronlauge angepasst. Bei einer Molarität der Natronlauge von 2 mol/l – 2,5 mol/l konnten die benötigten Anforderungen eingestellt werden.

Da infolge der Scaling-Up-Effekte der Mischung von einem 1L-Eirich Mischer auf einen 30L-Zyklos Mischer und einer gewünschten Reduzierung der Mischdauer von 15 auf 10 Minuten die Festigkeit um bis zu 5-10 N/mm² abnahm, wurde eine 2,5 molare Lauge für die weiteren Versuche verwendet. In diesem Fall waren die Frischbetoneigenschaften im Bereich der geforderten Eigenschaften, siehe grauer Bereich in Abb.3. Auf das Ausbreitmaß (Abb. 4) hatte die Verwendung eines größeren Mischers keinen Einfluss.

Abb. 3: Festigkeit und Erstarrungszeit in Abhängigkeit der Molarität der Natronlauge

Abb. 4: Ausbreitmaß in Abhängigkeit der Molarität der Natronlauge

Gemäß der Formulierung der Vorsatzbetonmischung wurde auch für den Kernbeton eine Natronlauge mit 2,5 mol/l als Aktivator verwendet. Für einen längeren Erstarrungsbeginn wurde auf die Kombination mit Wasserglas bei dem Kernbeton verzichtet.

3.2. Variation der Hüttensande

Tab. 1 gibt eine Übersicht über die Versuchsergebnisse der hergestellten Terrassenplatten. Zum Vergleich sind die Grenzwerte nach der DIN EN 1339 [6] mit angegeben.

Tab. 1: Untersuchungsergebnisse der hergestellten Probekörper im Werk im Vergleich zum Referenz-Vorsatzbeton sowie den Anforderungen nach Norm

	CDF	Abriebwiderstand	Biegezugfestigkeit
	[g/m²]	*[cm³/50cm²]*	*[MPa]*
Referenz-Vorsatzbeton	233	24,5	5,0
Geopolymervorsatzbeton ohne Pigmente mit zementärem Kernbeton	574 ✓	10,5 ✓	5,2 ✓
Geopolymervorsatzbeton mit Pigmenten mit zementärem Kernbeton	641 ✓	12,3 ✓	5,4 ✓
Geopolymervorsatzbeton mit Pigmenten mit Geopolymerkernbeton	/	11,3 ✓	4,0 ✓
Grenzwerte nach Norm*	≤ 1000	≤ 20,0	≥ 4,0

* Grenzwerte gelten für eine Zuordnung der Terrassenplatte in die Klasse 3 [6]

Prüfergebnisse nach Norm

Die Biegezugfestigkeit aller entwickelten Prototypen erfüllt die Anforderungen gemäß DIN EN 1339 Platten aus Beton. Allerdings ist festzustellen, dass die charakteristische Biegezugfestigkeit der Platte 3 (zementfreie Terrassenplatte) um ca. 20% geringer ausfällt, siehe Abb. 5.

Abb. 5: Biegezugfestigkeiten der drei im 2. Werksversuch hergestellten Varianten

Der geforderte Abriebwiderstand der DIN EN 1339, vgl. Tab. 1, wird von allen Vorsatzbetonen eingehalten und deutlich unterschritten. Im Vergleich mit dem Referenzprodukt mit 24500 mm^3/5000mm^2 erzielen die Geopolymerplatten mit ca. 50% des Abriebs deutlich verbesserte Werte.

Die Ausblühneigung wurde ebenfalls im Labor getestet. Die Proben wurden nach der Anlieferung nach jeweils 28 Tagen mit 0,5 g demineralisiertem Wasser beaufschlagt und die Ausblühungen am nächsten Tag beobachtet. Lediglich eine Probe zeigte geringe bis gar keine Ausblühungen. Insbesondere die Verwendung von Pigmenten im Vorsatzbeton führte zu einer signifikanten Reduzierung.

Risse infolge von Schwinden konnten bei keiner der drei hergestellten Terrassenplatten festgestellt werden, sodass ein guter Verbund attestierbar ist.

Es besteht weiterer Optimierungsbedarf in der Einhaltung der Anforderungen des Frost-Tausalz-Widerstands. Die Platten 1 und 2 mit zementärem Kernbeton konnten die Anforderungen einhalten. Die zementfreie Platte fällt aus der Grenze hinaus, da sich der Kernbeton infolge der Prüfung auflöste.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Herstellung einer dauerhaften zementfreien Vorsatzbetonschicht aus alkalisch aktivierten Bindemitteln ist möglich und die Festigkeit sowie der Erstarrungsbeginn gemäß den Anforderungen anpassbar (Abb. 6). Zusätzlich konnte durch die Verwendung einer dauerhaften Vorsatzbetonschicht aus alkalisch aktiviertem Bindemittel die Dicke der Vorsatzschicht auf < 10 mm reduziert werden, siehe Abb. 7. Darüber hinaus kann auch der Kernbeton zementfrei hergestellt werden.

Abb. 6: Draufsicht der zementfreien 40x40 cm² Terrassenplatte GVoP-ZK mit einer Vorsatzbetonschicht aus Pigmenten

Abb. 7: Ansicht der zementfreien Terrassenplatte GVoP-ZK mit einer Vorsatzbetonschicht aus Pigmenten

Die Anforderungen gemäß der DIN EN 1339 konnten bis auf eine Ausnahme von allen Proben eingehalten werden. Zusätzlich verbesserte die Zugabe von Pigmenten die Ästhetik der Betonoberfläche. Allerdings sind die Dauerhaftigkeitseigenschaften des

zementfreien Kernbetons zu optimieren, da die untersuchte Probe die CDF Anforderungen nicht erfüllte.

Die Autoren bedanken sich bei dem Projektpartner FC Nüdling GmbH für die Kooperation. Darüber hinaus danken wir dem Forschungsfond, der das Projekt finanziell unterstützt hat.

Dieses Projekt (HA-Projekt-Nr.: 491/16-03) wurde im Rahmen von Hessen ModellProjekte aus Mitteln der LOEWE – Landes-Offensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz, Förderlinie 3: KMU-Verbundvorhaben gefördert.

Literatur

[1] Provis, J. L.: Editorial: Alkali-activated materials, geopolymers, concrete and sustainability. Magazine of Concrete Research, 2015, 67(21), pp. 1125–1126.

[2] Buchwald, A.: Was sind Geopolymere? Stand von Forschung und Technik sowie Chancen und Bedeutung für die Fertigteilindustrie, Bauhaus Universität Weimar, BFT 07/2006.

[3] Dehn, F.; König, A.; Hartmann, A.: Alkalisch-aktivierte Bindemittel und Geopolymer-Bindemittel als Alternative zu Zement. In: Neue Herausforderungen im Betonbau. Beuth Verlag, Berlin, 2017, S. 155-170.

[4] Wetzel, A.; Piotrowski, S.; Schade, T.; Middendorf, B.: Packing-density optimized face concretes for durable paving slabs, CPI – Concrete Plant International, 2017, S. 74-80.

[5] Kuch, H.; Schwabe, J.-H.; Pallzer U.: Herstellung von Betonwaren und Betonfertigteilen: Verfahren und Ausrüstung, VBT Verlag Bau und Technik, 2009.

[6] DIN EN 1339:2010 (D): Platten aus Beton – Anforderungen und Prüfverfahren. Beuth Verlag, Berlin, 2010.

Ansprechpartner

Tim Schade M.Sc. schade@uni-kassel.de
Universität Kassel
Mönchebergstraße 7
34125 Kassel

Scheydt, J. C., Guckenhan, J.

Untersuchung der Eignung von Geopolymeren für den Einsatz im landwirtschaftlichen Bauen

1 Einleitung

Im Zuge ihrer Nutzung können landwirtschaftliche Bauten eine extreme chemische Beanspruchung erfahren. Nach DIN 11622-2:2015-09 ist der Beton der Expositionsklasse ≥ XA3 zuzuordnen und mit zusätzlichen Schutzmaßnahmen (wie z.B. Beschichtung) auszuführen. Häufig kommt es jedoch zu einer Beschädigung dieser Schutzmaßnahmen und infolge dessen auch zu Schäden an der Bausubstanz (siehe Abbildung 1).

Abbildung 1: Beschädigung der Schutzschicht an einer Fahrsilowand nach einmaligem Be- und Entladen [1]

Die Kosten für die Erstellung, Instandhaltung und Erneuerung derartiger Schutzsysteme sind erheblich, weshalb alternative Baustoffe, die gegebenenfalls auch ohne Beschichtung einen ausreichenden Widerstand aufweisen, zur Sicherstellung des Säurewiderstands von Bauteilen verstärkt ins Blickfeld rücken.

Ein Baustoff, dem im Vergleich zu Beton vielfach ein erhöhter Widerstand gegenüber korrosiven Angriffen zugeschrieben wird, sind die sog. Geopolymere, siehe u. a. [2, 3]. Im Rahmen einer Masterarbeit sollten daher Geopolymere entwickelt werden, die dann hinsichtlich ihrer Eignung für den Einsatz im landwirtschaftlichen Bauen untersucht wurden [4].

Vornehmliches Ziel war es hierbei aus Gründen der Arbeitssicherheit, Trockenmischungen zu konzipieren, denen lediglich Wasser und kein flüssiger, hochalkalischer Aktivator zugegeben werden muss.

Die entwickelten Geopolymer-Mischungen wurden zwei Referenzbetonen gegenübergestellt. Bei den Referenzbetonen handelt es sich um einen C35/45, was der geforderten Mindestfestigkeit für einen Beton im landwirtschaftlichen Bauen entspricht, und um einen praxiserprobten, im Markt erhältlichen ultrahochfesten Beton (UHPC).

Im vorliegenden Beitrag sind ausgewählte Ergebnisse des Versuchsprogramms dargelegt.

2 Charakterisierung der untersuchten Geopolymere

2.1 Zusammensetzung

Im Rahmen des vorgestellten Untersuchungsprogramms wurde für die Herstellung der Bindemittel u. a. eine Mischung aus Schlacke und Flugasche verwendet. Daher kann hier terminologisch sowohl von alkali-aktivierten Schlacken als auch von Geopolymeren gesprochen werden. Im Folgenden wird der Begriff „Geopolymer“ als Oberbegriff für die vorgestellten alkali-aktivierten-Bindemittel verwendet.

Vorgestellt werden nachfolgend die Geopolymere „GeoMix1“ bis „GeoMix3“, deren Zusammensetzung Tabelle 1 zu entnehmen ist.

Tabelle 1: Zusammensetzung [kg/m³] der untersuchten Geopolymere

		Rohstoff	GeoMix1	GeoMix2	GeoMix3
Trockenmischung	Gesteins-körnung	Sand 0/16 mm*)	453	453	453
		Kies 2/8 mm*)	812	812	812
		Kies 8/16 mm*)	541	541	541
	Aktivator (pulvrig)	Natriumhydroxyd	-	24	24
		Natriumsilikat	-	23	23
		Natriumsilikat Pentahydrat	47	-	-
	Binder	Hüttensand	230	230	230
		Flugasche	57	57	57
		Wasser	170	170	170
*) säurebeständig					

Bei den Referenzbetonen handelte es sich um einen handelsüblichen C35/45 (CEM II/B-S 42,5 N + 17 M.-% v. Z. Flugasche, $(w/z)_{eq}$ = 0,45, 70 Vol.-% Gesteinskörnung D_{max} = 16 mm) sowie um einen praxiserprobten, im Markt erhältlichen UHPC (50 Vol.-% Bindemittelleim, 50 Vol.-% Gesteinskörnung D_{max} = 8 mm, $(w/z)_{eq}$ = 0,24).

2.2 Eigenschaften im frischen Zustand

Die Herstellung der Geopolymer-Mischungen erfolgte in einem Zyklusmischer, wobei zunächst die Gesteinskörnung, die festen Bindemittel und die Aktivatoren homogenisiert wurden, bevor die Zugabe des Wassers erfolgte.

Zur Charakterisierung des Verhaltens der Geopolymere im frischen Zustand wurden unmittelbar nach Mischende die Temperaturkurve, der LP-Gehalt, die Konsistenzhaltung und die Rohdichte ermittelt über einen Zeitraum von bis zu zwei Stunden. Die angewendeten Normen sind der Langfassung des Beitrags auf dem Datenträger zu entnehmen.

Die Aktivierung der Rezeptur „GeoMix1“ erfolgte durch Natriumsilikat, während die Rezepturen „GeoMix2“ und „GeoMix3“ durch eine Kombination aus Natriumhydroxid-Pellets und Natriumsilikat-Pulver aktiviert wurden. Durch den Kontakt der Natriumhydroxid-Pellets mit Wasser wird Energie freigesetzt, was zu einer Erwärmung des Systems führte. Die erhöhte

Temperatur in den ersten Minuten nach Mischende ist in Abbildung 2 deutlich zu erkennen. Danach folgte eine Abkühlung über die Zeit bis die Raumtemperatur erreicht wurde. Bei der Aktivierung mit Natriumsilikat Pentahydrat wurde hingegen nur eine geringe Temperaturerhöhung festgestellt. Die Raumtemperatur wurde bereits nach 60 Minuten wieder erreicht. Die erhöhten Anfangstemperaturen führten zu einer schnelleren Polymerisierung und somit zu einer schlechteren Verarbeitbarkeit.

Abbildung 2: Verdichtungsmaß der konzipierten Geopolymere und Temperaturentwicklung in Abhängigkeit von der Zeit, Betonkonsistenzklassen nach DIN 1045-2:2008-08

Anhand des Diagramms in Abbildung 2 wird der Zusammenhang zwischen der erhöhten Temperatur und der Polymerisierung des Geopolymer-Systems und der somit schlechteren Konsistenzhaltung verdeutlicht. Eine erhöhte Anfangstemperatur führte zu einem erhöhten Polymerisationsgrad, was eine Abnahme der Verarbeitbarkeit zur Folge hatte. Nur bei der Rezeptur „GeoMix1“ war es letztlich möglich ein Verdichtungsmaß nach 60 Minuten zu bestimmen.

2.3 Eigenschaften im festen Zustand

2.3.1 Probenlagerung

Die Lagerung der Geopolymer-Probekörper erfolgte während der ersten sechs Stunden nach Herstellung im Klimaschrank bei 60 °C. Nach dem Entformen der Proben (nach 24 Stunden) bis zu den mechanischen Prüfungen bzw. Dauerhaftigkeitsuntersuchungen erfolgte eine Lagerung bei 20 °C und 65 % relativer Luftfeuchte. Von einer Wasserlagerung wurde abgesehen, um ein Auslaugen des Aktivators und somit einen Entzug der Reaktionspartner zu verhindern.

Die Referenzbetone wurden nach dem Entformen nach DIN EN 12390-2:2009-08, Anhang NA gelagert.

2.3.2 Mechanische Kennwerte

Zur mechanischen Charakterisierung der Geopolymere wurden die Druck- und Biegezugfestigkeiten und der E-Modul im Alter von 28 und 56 Tagen im Vergleich zu den Referenzbetonen C35/45 und UHPC ermittelt.

Abbildung 3: Druckfestigkeit (oben), Biegezugfestigkeit (Mitte) und E-Modul (unten) der Geopolymere nach 28 und 56 Tagen im Vergleich zu den Referenzbetonen

Die dargestellten Mittelwerte mit Standardabweichung gehen jeweils aus drei Probekörpern hervor. Die angewendeten Normen sind der Langfassung des Beitrags auf dem Datenträger zu entnehmen.

Aus Abbildung 3 ist ersichtlich, dass die beste Geopolymer-Mischung „GeoMix1“ mit 42 MPa nach 28 Tagen eine um 36 % geringere Druckfestigkeit zeigte als der Beton C35/45. Die hohen Druckfestigkeiten des UHPC ($f_{cm,cube(150),28}$ = 128 MPa) konnten von den Geopolymeren trotz Wärmebehandlung bei Weitem nicht erreicht werden. Die Geopolymer-Rezepturen „GeoMix2“ und „GeoMix3“ erreichten nach 28 und auch nach 56 Tagen Druckfestigkeiten von weniger als 20 MPa.

Die Biegezugfestigkeit und der E-Modul zeigten die gleichen Tendenzen wie die Druckfestigkeit. Im Vergleich zum „GeoMix2“ und „GeoMix3“ zeigte „GeoMix1“ einen um 50 % höheren E-Modul sowie eine um ebenfalls 50 % höhere Biegezugfestigkeit nach jeweils 28 Tagen. Bei Betrachtung der 56 Tageswerte ist zu erkennen, dass keine Steigerung der Biegezugfestigkeit und des E-Moduls erreicht wurde. Vielmehr konnte für alle Rezepturen eine leichte Abnahme der Biegezugfestigkeit nach 56 Tagen festgestellt werden. Die Ursache für das Phänomen konnte innerhalb des Versuchsprogramms nicht eindeutig geklärt werden.

Stellt man die drei Geopolymermischungen den Referenzbetonen gegenüber, so werden deren Biegezugfestigkeiten und E-Moduli nicht erreicht. Die beste Geopolymermischung „GeoMix1“ erreichte lediglich 65 % der Biegezugfestigkeit und 91 % des E-Moduls des Referenzbetons C35/45 nach 28 Tagen.

2.3.3 Dauerhaftigkeit

Die Mischung „GeoMix1“, welche die günstigsten mechanischen Eigenschaften zeigte, wurde im Vergleich zu den Referenzbetonen hinsichtlich ihrer Dauerhaftigkeit charakterisiert. Hierzu wurde jeweils deren Porenraum, der Frostwiderstand sowie der Widerstand gegen chemischen Angriff (Milch-/Essigsäure) untersucht.

Zur Untersuchung des Porenraums der Geopolymermatrix und der Betone wurde nach 56 Tagen Granulat aus den Proben entnommen und mittels Quecksilberdruck-porosimetrie nach DIN 66133:1993-06 untersucht. Der maximale Intrusionsdruck des Quecksilbers betrug 2.060 bar und der Kontaktwinkel wurde mit 141,3° hinterlegt. Im Vorfeld der Prüfung wurden die Proben für 12 Stunden bei 70 °C getrocknet. Zur Identifizierung der unterschiedlichen Poren wurde in Anlehnung an Setzer [5] der Porenraum in verschiedene Porenklassen unterteilt. In Tabelle 2 ist das Ergebnis der Untersuchung zusammengefasst.

Tabelle 2: Porosität des untersuchten Geopolymers und der Referenzbetone

Mischung	Gesamtporo. [Vol.-%]	Gelporo. [Vol.-%]	Kapillarporo. [Vol.-%]
GeoMix1	13,33	7,67	5,66
C35/45	11,70	7,78	3,92
UHPC	7,93	5,19	2,74

Der UHPC zeigte erwartungsgemäß das geringste Gesamtporenvolumen. Im Vergleich dazu liegt das Gesamtporenvolumen des C35/45 um 48 % und des Geopolymers um 68 % höher. Stellt man nur die Kapillarporosität der untersuchten Geopolymere und Referenzbetone gegenüber, über die bekanntermaßen korrosive Substanzen eindringen können, so zeigt der UHPC die höchste Dichtigkeit gefolgt vom Beton

C35/45 und vom Geopolymer „GeoMix1“ .

Der Frostwiderstand wurde nach dem BAW-Merkblatt „Frostprüfung von Beton“ [6] untersucht. Dabei wurden jeweils die Abwitterung nach 7, 14, 21 und 28 Frost-Tauwechseln ermittelt. Der Grenzwert liegt bei 1.000 g/m².

Der UHPC wies keinerlei Abwitterung auf. Alle Geopolymere zeigten einen sehr geringen
Frostwiderstand im Vergleich zum Beton C35/45 (m_{28FTW} = 36 g/m²). Die Untersuchung des
„GeoMix2“ wurde bereits nach vier Frost-Tau-Wechseln abgebrochen aufgrund der enormen Abplatzungen (m_{4FTW} = 553 g/m²). Die Rezeptur „GeoMix3“ zeigte nach acht Frost-Tau-Wechseln Abwitterungen von m_{8FTW} = 1.509 g/m². Die tendenziell beste Dauerhaftigkeit konnte die Mischung „GeoMix1“ verzeichnen, lag aber mit m_{28FTW} = 1.892 g/m² immer noch deutlich über dem Grenzwert. Ein Grund für das schlechte Abschneiden der Geopolymere ist wahrscheinlich die höhere Porosität und der damit geringere Wassereindringwiderstand im Vergleich zu den Betonen. Ein Diagramm zu den Ergebnissen der Frostprüfung ist der Langfassung des Beitrags auf dem Datenträger zu entnehmen.

Ein Schwerpunkt lag in der Untersuchung der Dauerhaftigkeit von Geopolymeren und den Referenzbetonen beim Angriff durch organische Säuren, die im ländlichen Bauen als Angriffsmedium häufig anzutreffen sind. Die Untersuchung erfolgte an Prismen mit einer Abmessung von 40 x 40 x 160 mm³.

Das Prüfregime und die Zusammensetzung der Säure (Milch-/Essigsäure im Verhältnis 3:1 bei pH 3) wurden in Anlehnung an Schiecke et al. gewählt [1]. Im Gegensatz zum ursprünglichen Prüfverfahren aus [1] wurde ein Rührer installiert, um einen Konzentrationsgradienten im Angriffsmedium zu vermeiden. Der pH-Wert wurde nicht wie in [1] händisch eingestellt, sondern mit Hilfe eines Titrinos konstant gehalten. Aus Zeitgründen wurden lediglich zwei anstatt der in [1] vorgegebenen sieben Zyklen gefahren. Als Prüfkriterium diente der Masseverlust in kg/m².

Der Versuchsaufbau und Details zu den Prüfzyklen sind in der Langfassung des Beitrags auf dem Datenträger näher beschrieben. Aus Tabelle 3 ist der Masseverlust nach zwei Zyklen des untersuchten Geopolymers „GeoMix1“ und der Referenzbetone (C35/45 und UHPC) zu entnehmen.

Tabelle 3: Masseverlust des untersuchten Geopolymers und der Referenzbetone infolge des Milch-/Essigsäureangriffs nach zwei Prüfzyklen

Mischung	Masseverlust [kg/m²]
GeoMix1	0,47
C35/45	1,36
UHPC	2,92

Bei den Referenzbetonen war zu beobachten, dass die Masseverluste sowohl des UHPC als auch des C35/45 signifikant höher waren als bei den untersuchten Geopolymeren. Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass die Referenzbetone anders als die Geopolymere keine säurefeste Gesteinskörnung beinhalteten, was zu einem verstärkten Auflösen der Gesteinskörnung und somit zu

einer vergleichsweise hohen Abwitterungsmenge führte. Diese deutlich unterschiedliche Zusammensetzung der Geopolymere im Vergleich zu den Referenzbetonen und die damit stark variierenden Parameter erschweren eine wissenschaftliche Interpretation der Ergebnisse.

Die stark abgewitterten Oberflächen der Probekörper und hierbei insbesondere der Referenzbetone sind in Abbildung 4 erkennbar.

UHPC C35/45 GeoMix 1

Abbildung 4: Probekörper (Prismen mit ursprünglich 40 x 40 x 160 mm³) nach zwei Zyklen im Milch-/Essigsäurebad (3:1) bei pH 3

Aus der Betrachtung der Masseverluste der unterschiedlichen Systeme und der erodierten Oberflächen kann geschlussfolgert werden, dass sich keiner der hier untersuchten Geopolymere und Referenzbetone ohne eine Beschichtung für das landwirtschaftliche Bauen als geeignet erwies.

2.4 Zusammenfassung und Ausblick

Im vorliegenden Artikel wurden verschiedene Geopolymer-Trockenmischungen vorgestellt, denen zur Verflüssigung nur noch Wasser zugegeben werden musste. Es hat sich für diese Trockenmischungen gezeigt, dass Natriumhydroxid als Aktivator eine deutliche Anfangstemperaturerhöhung zur Folge hat. Grund hierfür ist die exotherme Reaktion von Natriumhydroxid und Wasser, welche zu einem höheren Polymerisationsgrad und folglich zu einem schnelleren Ansteifen und Erhärten des Systems führt. Dies wiederum wirkt sich ungünstig auf die Entlüftung des Systems aus. Besser geeignet zur Aktivierung ist daher Natriumsilikat Pentahydrat, das in den vorliegenden Versuchen zu einer moderaten Temperaturerhöhung im frischen Zustand geführt hat.

Die mechanischen Eigenschaften der Referenzbetone (C35/45 und UHPC) konnten von den Geopolymeren trotz Wärmebehandlung bei 60 °C nicht erreicht werden. Keine der untersuchten Geopolymere zeigte im CIF-Test eine ausreichende Frostbeständigkeit. In den Versuchen zur chemischen Beständigkeit wiesen sie zwar einen höheren Widerstand auf als die Referenzbetone. Auf eine Beschichtung der untersuchten Geopolymere beim Einsatz im landwirtschaftlichen Bauen kann aufgrund der vergleichsweise starken Erosion dennoch nicht verzichtet werden.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass nicht pauschal von einer hohen

Beständigkeit der Geopolymere gesprochen werden kann.

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass wesentliche Kenntnisse zur Mikrostruktur, wie sie für Beton über Jahrzehnte generiert wurden, für den vergleichsweise jungen Baustoff „Geopolymer" noch nicht vorliegen. Aufgabe der Wissenschaft wird es sein, diese Datengrundlage in den kommenden Jahren umfassend auszubauen, um perspektivisch zielsichere Korrelationen zwischen mikrostrukturellen Zusammenhängen und der Performance unterschiedlich zusammengesetzter Geopolymere abzuleiten.

3 Literatur

[1] SCHIECKE, Steffen, Thorsten HAGEDORN, Barbara LEYDOLPH und Ulrich PALZER, 2015. *Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Betonen für Gärfutterfahrsilos: Ergebnisse von Laboruntersuchungen.* In: Beton 6/2015, S. 236-242

[2] UEBACHS, Stephan, 2018. Geopolymerbeton und seine Eigenschaften. In: BetonWerk International 02/2018, S. 42-46

[3] BUCHWALD, Anja, 2006. *Was sind Geopolymere? Stand von Forschung und Technik sowie Chancen und Bedeutung für die Fertigteilindustrie.* In: Betonwerk + Fertigteil-Technik 07/2006, S. 42-49

[4] GUCKENHAN, Jonas, 2017. *Entwicklung von Geopolymeren für den Einsatz im landwirtschaftlichen Bauen* [Masterarbeite]. Karlsruhe und Heidelberg: Karlsruher Institut für Technologie (KIT) in Kooperation mit der HeidelbergCement AG

[5] SETZER, Max J., 1987. *Transportvorgänge und Transportstruktur – Wassertransport.* In: Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut des Vereins der Österreichischen Zementfabrikanten, Heft 39, S. 7-17

[6] BUNDESANSTALT FÜR WASSERBAU, 2012. *Merkblatt zur Frostprüfung von Beton (BAW Merkblatt „Frostprüfung von Beton").* Karlsruhe

Sun, Z., Vollpracht, A.

Geopolymerization of NaOH activated fly ash and metakaolin

1. Introduction

Geopolymer is a high-profile example of alternative concrete binders. The terminology was first coined by Joseph Davidavos in the 1970s and refers to a class of materials synthesized via the reaction of solid aluminosilicates with an alkaline solution [1, 2]. Compared with ordinary Portland cement (OPC) concrete, geopolymer concrete can reduce CO_2 emission by 62~90 % [3]. Moreover, geopolymers are reported to possess beneficial properties include high early strength, thermal and fire resistance, stability under chemical attack, strong adhesion, low permeability, etc [3, 4]. The superior engineering properties of geopolymer have attracted considerable attention from academic and industrial fields.

Much is still unknown about the reaction processes responsible for the formation and polycondensation of geopolymers. This paper shows the ab initio geopolymerization of NaOH activated fly ash (FA) and metakaolin (MK). Effects of alkali activator concentration and temperature on the heat evolution were investigated using an isothermal calorimeter. In-situ XRD was used to measure the mineralogical development during reaction. The obtained data were quantitatively analysed using the *Partial Or No Known Crystal Structures* (PONKCS) method.

2. Experimental program

2.1 Raw Materials

The FA and MK used in this study are commercially available materials. The glass content of FA and MK was 72.9 wt. % and 84.1 wt. %, respectively. The detected crystalline phases were: mullite (9.7 wt. %), quartz (11.0 wt. %), magnetite (2.2 wt. %), hematite (2.5 wt. %) and anhydrite (1.4 wt. %) for FA, quartz (12.5 wt. %) and muscovite 3T (3.3 wt. %) for the MK. Since most of these crystals are not reactive, the chemical composition of amorphous phase is more relevant [5]. **Tab. 1** lists the composition of amorphous phases in FA and MK, calculated by subtracting the mineral components from the bulk composition [1].

Tab. 1: Chemical composition of the amorphous parts in FA and MK

Compound	FA	MK
	wt.%	wt.%
Al_2O_3	14.4	31.7
SiO_2	39.1	47.1
CaO	4.2	0.1
Fe_2O_3	4.7	1.0
MgO	1.9	0.1
Na_2O-equivalent	2.61	0.3
Others	5.3	3.8

The activator used was NaOH solution of three different concentrations (6 mol/L, 9 mol/L and 12 mol/L), which were prepared, cooled down to room temperature and stored for at least 24 h prior to use.

2.2 Experimental Process

Heat evolution was measured using an 8 channel TAM Air isothermal calorimeter (TA Instruments, USA) equipped with admix ampoules. The internal mixing mode was used. The mixing procedure lasted 3 min and the calorimetric data were recorded for a period of 72 h.

The XRD data were in-situ documented using an X'Pert Pro Diffractometer (PANalytical, Netherlands) in the theta-theta geometry. CuKα X-rays were generated under 40 kV and 40 mA tube operating condition. Rutile Kronos 2220 was used as the internal standard at a level of 20 wt % of the blend. 96 diffraction patterns were recorded during the total measurement time of 24 hours. For the data analysis, XRD patterns of the reaction system were first achieved by subtracting the pattern of polyimide film, following the method provided by Vollpracht [6]. PONKCS method was adopted to determine and quantify the amorphous in unreacted solid and reaction product.

3. Results and discussion

3.1 Effects of activator concentration and temperature on heat evolution

The effects of NaOH concentration on early age heat evolution were studied at 20 ºC and are shown in **Fig. 1**. An exothermic peak appears immediately when the activator

is mixed with the solid material. No other remarkable heat peaks can be seen in **Fig. 1**a. The slow cumulative heat increase in NaOH activated FA (**Fig. 1**b) can be assigned to the continuous dissolution and slight transformation of dissolved species into gels. In contrast, the initial dissolution peak of NaOH activated MK was followed by a short dormant period and another broad exothermic peak, which represents the extensive polymerization and condensation of geopolymeric gels [3, 7].

Fig. 1 Heat evolution of NaOH activated FA and MK

Increasing reaction temperature distinctly converts the single-peak calorimetric response in NaOH activated FA into multiple-peak system. This is a clear indication of temperature dependence of NaOH activated FA. Though no new peaks were detected in NaOH activated MK, the shape and position of the second peak changed significantly.

3.2 Reaction products

The XRD data were quantitatively analysed by the PONKCS method and the results are shown in **Fig. 2**.

Fig. 2 Phase quantification of NaOH activated FA and MK [1]

For both reaction systems, most of the minerals from precursors remain unchanged, except anhydrite in FA. In addition, formation of cancrinite ($Na_8(Si_6Al_6O_{24})(H_{0.88}(CO_3)_{1.44})(H_2O)_2$, PDF No. 98-001-8104) was detected during the dissolution of precursor. After 0.5 h of reaction, a plateau of cancrinite formation was reached, which roughly equals to the duration of dissolution stage of solid precursor. The amorphous of solid precursors expeditiously dissolved after contact with alkali activator. Dissolution rate decreased smoothly with time and equilibrated, which was comparable with the formation of amorphous geopolymer products.

3.3 Correlation of calorimetric results with XRD measurements

As shown in **Fig. 3**, the correlation of products formation with heat release was drawn for the first 8 h. The reaction products in FA geopolymer include both the amorphous gels and cancrinite. The intercept in **Fig. 3** represents the heat released during the solid dissolution period (the first exothermal peak). The differences between the slopes of the best fit lines at different temperature might be caused by the structural or chemical diversities of gels. Details about such differences deserve further investigation and cross-check with other state-of-the-art methods. Nevertheless, **Fig. 3** shows that the formation of reaction products correlates well with the heat evolution,

demonstrating that the combination of isothermal calorimeter and in-situ XRD can enrich the quantitative analysis toolkit of geopolymerizarion.

Fig. 3 Correlation of cumulative heat release with reaction products

4. Summary and Conclusion

In this work, the heat and mineral evolution of NaOH activated FA and MK were in-situ studied. Following conclusions can be drawn:

(1) Both activator concentration and temperature possess significant influence on heat evolution of FA and MK geopolymer systems. The reaction kinetics of FA geopolymer are strongly influenced by temperature.

(2) Dissolution rate of active components in solid precursors is comparable with the formation rate of reaction products.

(3) Good correlation can be drawn between the heat evolution and product formation, demonstrating that the combination of isothermal calorimeter and in-situ XRD can enrich the quantitative analysis toolkit of alkali activation.

References

[1] Sun, Z.; Vollpracht, A.: Isothermal calorimetry and in-situ XRD study of the NaOH activated fly ash, metakaolin and slag, Cement and Concrete Research, 103 (2018) 110-122.

[2] Davidovits, J.: Geopolymer chemistry and applications, 3rd edition. Geopolymer Institute, Saint-Quentin, France, Juli, 2011.

[3] Provis, J.; Bernal, S.: Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials, Annual Review of Materials Research, 44 (2014) 299-327.

[4] Provis, J.; van Deventer, J.: Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, June, 2009.

[5] Zhang, Z.; Provis, J.; Zou, J.; Reid, A.; Wang, H.: Toward an indexing approach to evaluate fly ashes for geopolymer manufacture, Cement and Concrete Research, 85 (2016) 163-173.

[6] Vollpracht, A.; Brameshuber, W.: Binding and leaching of trace elements in Portland cement pastes, Cement and Concrete Research, 79 (2016) 76-92.

[7] Yao, X.; Zhang, Z.; Zhu, H.; Chen, Y.: Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry, Thermochim. Acta. 493 (2009) 49-54.

Corresponding author:

Zengqing Sun Sun@ibac.rwth-aachen.de

Institute of Building Materials Research (ibac),

RWTH Aachen University,

Schinkelstr. 3, 52062 Aachen, Germany

Wetzel, A., Middendorf, B.

Ultra-high performance alkali-activated Materials (UHPAAM)

1. Einleitung

Ultrahochleistungbeton (UHPC) zeichnet sich durch seine geringe Porosität und hohe Packungsdichte aus. Die resultierenden Eigenschaften sind Druckfestigkeiten über 150 MPa und eine deutlich gesteigerte Dauerhaftigkeit [1]. Maßgeblich für diese Eigenschaften ist der Einsatz von reaktiven Feinststoffen wie Silikastaub, sowie hochwertige CEM I Zemente und leistungsfähigen Fließmittel, welche einen niedrigen Wasser/Bindemittel-Wert ermöglichen. Zwar lassen sich auch UHPCs mit CEM III Zementen herstellen, ein gänzlicher Verzicht auf Portlandzement war bisher allerdings noch nicht möglich. Alkalisch aktivierte Materialien (AAM) setzen sich aus einem alumo-silikatischen Feinstoff und einen alkalischen Anreger zusammen [2]. Hierbei kommen hauptsächlich Si-reiche Flugaschen, Hüttensandmehle sowie Metakaolin zum Einsatz. Als Anreger werden hauptsächlich Alkali-Hydroxid und Alkali-Wasserglas-Lösungen, teilweise auch Alkali-Carbonate oder Alkali-Sulfate eingesetzt. Aufgrund der hohen Alkalinität sind betonübliche Fließmittel aber auch speziell für diese Bindemittel entwickelte Fließmittel nicht effektiv genug für den Einsatz von der zu erzielenden niedrigen Wasser/Bindemittel-Werten. Ziel dieser Arbeiten war ein Ultrahochleistungsbeton auf Basis alkalisch-aktivierter Materialien (UHPAAM) zu entwickeln.

2. Methodik

2.1. Ausgangsstoffe und Mixdesign

Basierend auf Hüttensandmehl und Silikastaub (SS) als reaktive Festkörperkomponenten wurde eine Formulierung mittels Packungsdichteoptimierung nach Messung der Korngrößenverteilungen entwickelt. Als Anreger kamen verschiedene Alkali-Hydroxid und -Wasserglas-Kombinationen zum Einsatz. Quarzsand und Quarzmehl kamen als Füller zum Einsatz.

2.2. Experimentelles Vorgehen

Das Mischregime wurde optimiert im Hinblick Frisch- und Festbetoneigenschaften einer UHPC-Mischung zu erzielen. Das entwickelte Mischregime sieht zunächst eine Vorhomogenisierung der Feinstoffe (alle Festkörper außer Quarzsand) vor. Anschließend werden die Anregerlösungen nacheinander hinzugegeben, zunächst lediglich die Hydroxid-Lösung, später wird die Wasserglas-Lösung hinzugefügt. Der Quarzsand wird abschließend eingefüllt.
Der verwendete Mischer ist ein Intensivmischer mit einem sich drehenden Topf wie auch Mischwerkzeug bei gleichzeitig schräggestelltem Topf. Um eine konstante Mischgeschwindigkeit einzuhalten, muss die erforderliche Energie angepasst werden. Diese benötigte Energie des Mischwerkzeugs kann während des gesamten Mischvorgangs aufgezeichnet werden und dient als Indikator der Vis-

kosität (Abb.1). Vergleichsmessungen mittels Rheometer als auch durch Bestimmung des Ausbreitmaßes zeigten eine klare Analogie zur Energie des Mischwerkzeuges. Direkt im Anschluss der Mischung wurden Prüfkörper erstellt, welche auf Festigkeiten nach bestimmten Zeitpunkten getestet wurden.

3. Ergebnisse und Diskussion

Betrachtet man die Rotorenergie des Mischwerkzeugs am Ende der Mischprozedur (Abb. 1), so spiegelt dies die Verarbeitbarkeit der Mischung wieder. Hier zeigte sich eine Reduzierung der Rotorenergie, und somit eine Verbesserung der Fließfähigkeit, mit Zunahme des Silikastaubgehaltes. So war eine Verarbeitung mit einem Wasserbindemittelwert von 0.25 ohne Silikastaub nicht möglich. Schrittweise wurde das Hüttensandmehl mit Silikastaub substituiert, hierbei zeigte sich von 5 M.-% bis zu einem Gehalt von 12,5 M.-% eine Verbesserung der Verarbeitbarkeit. Eine weitere Substitution auf 15 M.-% führte jedoch wiederum zu einer Verschlechterung. Das Ausbreitmaß der Mischung mit 12,5 M.-% Silikastaub betrug 25 cm.

Abb. 1: Rotor-Energie als Indikator der rheologischen Eigenschaften in Abhängigkeit des Silika-Staubgehaltes (SS)

Die Druckfestigkeiten der Mischungen mit 5-15 M.-% Silikastaub welche jeweils in Substitution zum Hüttensandmehl eingesetzt wurden, wiesen jeweils nach 28 Tagen Druckfestigkeits-Werte im Bereich von Ultrahochfestem Beton (>150 MPa) auf. Die Porositäten, gemessen mittels Quecksilberdruckporosimetrie, wiesen ebenso vergleichbar mit UHPC jeweils sehr geringe Werte auf. Insbesondere die für die Dauerhaftigkeit entscheidende Kapillarporosität (0,03-10 µm) zeigte mit unter 2 Vol.-% sehr gute Ergebnisse.

Auf Basis dieser Formulierung wurden Leichtbetone entwickelt: Durch den gezielten Einsatz von Leichtzuschlägen wurden Dichten von 1500-2000 kg/m^3 erreicht; in der Kombination von Leichtzuschlägen und chemischen Aufschäummitteln (Aluminium-Pulver) wurden Dichten von 500-800 kg/m^3 erreicht. Die Festigkeiten zu den jeweiligen Dichten wiesen hervorragende Ergebnisse auf (Abb. 2, Tabelle 1). Leichtzuschläge unterschiedlicher Art und Korngrößen wurden verwendet. Hierbei wurden der Quarzsand sowie das Quarzmehl teilweise oder komplett ersetzt. Als Leichtzuschläge kamen Blähton, Blähglas, Perlit und Naturbims zum Einsatz.

Abb. 2: Dichten und Festigkeiten zu bestimmten Formulierungen nach 7 Tagen (Graphik verändert nach [3], siehe auch Tab. 1)

Für die Betone im Dichtebereich von 500-1000 kg/m^3 wurde zusätzlich zu den Leichtzuschlägen auch Aluminiumpulver zum chemischen Aufschäumen verwendet. Da eine starke Reaktion des Aluminiumpulvers im hochalkalischen Milieu zu erwarten war, wurden gezielt diverse stärker beschichtete Aluminiumpulver mit einer verzögerten Reaktivität eingesetzt.

An ausgewählten Proben wurde eine moderate thermische Nachbehandlung (60°C) eingesetzt. Hierbei konnten bereits nach 2 Tagen Druckfestigkeiten von ca. 170 MPa erreicht werden. Durch weitere Lagerung unter Normklima (20 °C/ 65% r.F.) wurde die Festigkeit auf 7 Tage (Tabelle 1, Abb. 2) nicht weiter erhöht. Ähnliche Festigkeitssteigerungen konnten beobachtet werden für die Leichtbetone im Dichtebereich von 1500-2000 kg/m^3.

Tabelle 1: Dichten und Festigkeiten zu bestimmten Formulierungen (siehe auch Abb. 2)

	Quarzsand Substitution (%)	Quarzmehl Substitution (%)	W/B-Wert	Temperatur-nachbehandlung (60°C)	Al-Pulver	Dichte [kg/m³]	Druckfestigkeit (7d) [MPa]
A	Qz- Sand	Qz- Mehl	0,20	Nein	Nein	2315	138,2
A*	Qz- Sand	Qz- Mehl	0,20	Ja	Nein	2294	173,9
B	Blähton (50)	Perlit (100)	0,20	Nein	Nein	1936	82,5
B*	Blähton (50)	Perlit (100)	0,20	Ja	Nein	1978	108,4
C	Blähton (50) Perlite (50)	Bims (50)	0,20	Nein	Nein	1688	62,8
D	Perlit (100)	Perlit (100)	0,25	Nein	Ja	508	2,1

4. Zusammenfassung und Ausblick

Bei dem hier untersuchten und entwickelten alkalisch-aktivierten Material (AAM) konnte durch die Kombination von Alkali-Hydroxid und Alkali-Wasserglas als Anreger und durch den Einsatz von Silikastaub ein Wasser/Bindemittel-Wert von 0.20 erreicht werden. Ohne Verwendung von Fließmittel wurde eine fließfähige Konsistenz erreicht. Durch eine Steigerung des Silikastaubanteils konnte bis zu einem Anteil von 12,5 % eine Steigerung der Fließfähigkeit festgestellt werden. Die Mikrostruktur des ausgehärteten Materials gleicht einem UHPC bezugnehmend auf Porosität und den Verbund zwischen Bindemittelmatrix und Gesteinskörnung. Durch thermische Nachbehandlung bei nur 60°C konnte nach 2 Tagen eine Druckfestigkeit von 170 MPa erreicht werden, welche der Druckfestigkeit nach 28 Tagen bei Normklima (20°C/ 65% rel. F.) entspricht. Insgesamt weist dieses Material in ihren Frisch- wie Festbetoneigenschaften mit UHPC vergleichbare Eigenschaften auf. In Kombination mit Leichtzuschlägen und Aufschäummitteln konnten Leichtbetone verschiedene Dichtebereiche gezielt eingestellt werden.

Literatur/ References

[1] Sustainable Building with Ultra-High Performance Concrete, Results of the German Priority Programme 1182 funded by Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Editors: Schmidt M et al., kassel university press (2014).

[2] Provis JL, Palomo A, Shi C. Advances in understanding alkali-activated materials. Cement and Concrete Research 78 (2015). 110-125

[3] Thienel KC. Materialtechnologische Eigenschaften der Leichtbetone aus Blähton. Festschrift Prof. Dr.-Ing. F. S. Rostásy, Wilhelm Ernst & Sohn, Berlin (1997), 203-210.

Ansprechpartner/ Autors:

Dr. Alexander Wetzel alexander.wetzel@uni-kassel.de
Prof. Dr. Bernhard Middendorf
Universität Kassel
FB14, Werkstoffe des Bauwesens und Bauchemie
Mönchebergstraße. 7

34125 Kassel

Baščarević Z., Rakić J., Petrović R.

Possibility to use spent catalyst from fluid catalytic cracking process for geopolymer synthesis

1. Introduction

Fluid catalytic cracking catalyst residue (spent FCCC) is an inorganic by-product obtained from petrol refineries. It is made up mostly of SiO_2 and Al_2O_3 (about 90 % of its chemical composition) and consists mainly of zeolite (faujasite) and amorphous aluminosilicate matrix. Due to the relatively low quantities of the spent FCCC produced worldwide (~160000 tons per year), landfilling is usually considered as the simplest and the most economical option for its disposal.
This work assesses the possibility to use locally produced spent FCCC as starting material for synthesis of alkali activated materials (geopolymers). Geopolymers are class of alkali activated materials that are obtained by alkali activation of an aluminosilicate precursor [1]. The main product of alkali activation reaction is amorphous aluminosilicate gel, “geopolymer” gel. Due to highly interconnected, three-dimensional structure of geopolymer gel, these materials can show high compressive strength and very good durability and can be regarded as an alternative to Portland cement in some applications [2-4].
Previous studies demonstrated the feasibility of using spent FCCC as precursor for geopolymer production and highlighted the necessity of optimizing synthesis condition [5-9]. In this work, sodium silicate solutions with different SiO_2/Na_2O ratios were used as alkaline activators. Obtained geopolymer mortars were tested for compressive strength, while paste samples were examined using scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis.

2. Experimental

Spent FCCC sample used in this study was obtained from local petrol refinery. Prior to chemical activation, FCCC sample was grinded for 20 minutes using planetary ball mill (Fritsch Pulverisette 05 102). FCCC to corundum grinding balls (5 mm in diameter) mass ratio was 1:3.
Sodium silicate solution was used as alkaline activator (13.51 % Na_2O, 26.0 % SiO_2, 60.49 % H_2O, Galenika Magmasil, Serbia). Modulus of the sodium silicate solution (SiO_2/Na_2O mass ratio, *n*) was adjusted by adding NaOH pallets (NRK Inzenjering, Serbia).
Geopolymer synthesis was carried out using sodium silicate solutions with modulus of 1.0, 1.25, 1.5 and 1.75. Concentration of solutions was 12 wt% of Na_2O, calculated in respect to the mass of the spent FCCC. Water/FCCC ratio was 0.5 for all the mortar mixtures (water/FCCC ratio was calculated as water from activator solution plus water added to achieve 0.5 ratios). Standard sand / FCCC ratio was 3/1. Molds with three mortar prisms (40 × 40 × 160 mm) were placed in plastic bags to avoid moisture loss and cured for 24 hours at 65 °C. Immediately after curing, geopolymer mortars were tested for compressive strength (Matest testing machine E 161).
For mineralogical and morphological characterization of the geopolymer samples, paste samples were made. The paste samples were prepared by mixing spent FCCC with water and alkaline activator in the same ratios as in the mortars. Mixtures were

poured into plastic molds, 50 mm in diameter and 30 mm high, wrapped into plastic bag and cured under the same conditions as mortars. After curing, paste samples were crushed and milled (Fritsch Pulverisette) in isopropyl alcohol for 60 minutes, filtered, washed with acetone and dried. Fragments of the paste samples were soaked in isopropyl alcohol for 24 hours and dried at 50 °C for 1 hour, in order to prepare the samples for scanning electron microscopy (SEM) characterization.
Particle size distribution of the as-received and grinded spent FCCC was investigated using Particle size analyzer (Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd.).
Chemical composition of the spent FCCC sample was determined by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (ED2000, Oxford instruments).
As-received and milled FCCC, as well as resulting geopolymer samples were examined using scanning electron microscope (VEGA TS 5130 MM, Tescan), equipped with energy dispersive X-ray spectrometer (EDS, INCAPentaFET-x3, OXFORD Instruments) and backscattered electrons (BSE) detector. Mineralogical characterization of the samples was done using X-ray diffraction (XRD, Philips PW 1710, CuKα radiation, λ = 1.54178 Å, operating at 30 mA and 40 kV, 1 °/min, 5 to 70° 2θ range).

3. Results and discussion

Morphology and particle size distribution of the as-received and grinded spent FCCC samples are given in Figures 1 and 2. As-received spent FCCC consisted mostly of spherical particles, 10 – 30 μm in diameter (Figure 1a). Grinded FCCC sample showed presence of much smaller particles (< 1 μm) along with agglomerates (10 – 30 μm) and FCCC particles unaffected by grinding (Figure 1b)

Figure 1.
Morphology of spent FCCC: (a) as-received, (b) grinded for 20 minutes

Average particle size of the as-received spent FCCC was ~21 μm. After grinding, 90 % of the FCCC particles (based on volume) were smaller than 20 μm (Figure 2). Average particle size of the grinded FCCC sample was ~ 3 μm. Both as-received and grinded

spent FCCC used in this work showed much finer particle size distribution, with average particle size about three times smaller, than previously reported [10].

Figure 2.
Particle size distribution of spent FCCC

The FCCC sample consisted mostly of SiO_2 and Al_2O_3 (Table 1). Small quantities of CaO, TiO_2 and Fe_2O_3 were also detected. Investigated FCCC sample had relatively high loss of ignition (LOI) at 1000 °C (5.55 wt %), which was probably due to the presence of some impurities.

Table 1.
Chemical composition of the spent FCCC sample after grinding (wt %)

Oxide (%)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	LOI (1000 °C)	Other
Spent FCCC	41.97	42.85	1.86	4.79	1.61	5.55	1.11

Alkaline activation of grinded FCCC sample resulted in geopolymer mortars with very high compressive strength (Figure 3). Geopolymer samples synthesized using sodium silicate solution with modulus ranging from 1.0 to 1.5 had compressive strength higher than 60 MPa after 24 hours at 65 °C.
These results are comparable with previously reported compressive strength of FCCC based geopolymers cured for 3 days at 65 °C [5, 6]. Tashima et al. [6] obtained geopolymer mortars based on spent FCCC with compressive strength of 68.3 ± 3.5 MPa after curing the samples for 3 days at 65 °C. They used sodium silicate solution, with SiO_2/Na_2O molar ratio of 1.17 and concentration of the solution (Na_2O to spent FCCC mass ratio) of 18 %, as alkaline activator [6]. In order to achieve this Na_2O concentration, alkaline activator solution to spent FCCC mass ratio should be close to

1. In the case of the spent FCCC sample used in the current work, using alkaline activator to spent FCCC mass ratio of 1 would provide excess liquid in the mortar mixtures and would have negative effect on the workability of the mortar. Alkaline activator solutions to spent FCCC mass ratios used in this study were 0.62, 0.70, 0.78 and 0.84 when sodium silicate solutions with SiO_2/Na_2O ratios of 1.0, 1.25, 1.5 and 1.75, respectively, were used as activators. These activator solutions to spent FCCC mass ratios provided mortar mixtures with good workability and geopolymer mortars with high compressive strength (Figure 3).
Based on compressive strength results (Figure 3), it can be concluded that, for the investigated FCCC sample and alkaline activators used, optimal sodium silicate solution modulus was 1.5. These geopolymer mortar samples had compressive strength of 71.2 ± 5.2 MPa after 24 hours of curing.

Figure 3.
Compressive strength of geopolymer mortars based on spent FCCC

Figure 4 shows results of XRD analyses of grinded FCCC sample, used as starting material for geopolymer synthesis, and resulting geopolymer paste sample synthesized using sodium silicate solution with 1.5 SiO_2/Na_2O ratio. XRD analysis of the grinded FCCC sample showed that material contains crystalline zeolite faujasite ($H_{7.7}Al_{42.56}Si_{139}O_{345.6}$, Powder Diffraction File (PDF) # 73-2312), kyanite (Al_2SiO_5, PDF # 83-1568), anatase (TiO_2, PDF # 73-1764), calcite ($CaCO_3$, PDF # 83-0577) and quartz (SiO_2, PDF # 89-8934). Presence of amorphous phases in starting FCCC sample was indicated by baseline shape in 15 – 35 2θ range (Figure 4). These results are in good agreement with already published XRD analyses of spent FCCC samples [5-9]. It is worth mentioning that previous studies on spent FCCC suggested that this byproduct presents homogeneous bulk, independently from the origin of spent FCCC, which may contribute to wider use of spent FCCC in construction materials [4, 10]

Figure 4.
XRD analysis of spent FCCC: (a) grinded for 20 minutes, (b) alkali activated with sodium silicate solution, n = 1.5

Alkali activation of the starting spent FCCC sample led to dissolution of the faujasite, as shown by XRD analysis of the geopolymer sample (Figure 4). The higher deviation of the XRD data from the baseline of the X-ray diffractogram of alkali activated FCCC sample indicated formation of new amorphous phase, geopolymer gel [1, 6, 7]. There was no new crystalline phase formed as reaction product of alkali activation reaction (Figure 4).
Results of SEM-EDS analyses of alkali activated spent FCCC sample synthesized using sodium silicate solution with 1.5 SiO_2/Na_2O ratio are shown on Figure 5 and in Table 2. SEM analysis of the sample (Figure 5a) indicated formation of dense microstructure, typical for alkali activated materials [1, 6, 7]. Preliminary EDS analysis of the binder phase (Table 2, Spectrums 1-3, 5, 6) confirmed formation of aluminosilicate geopolymer binder phase, with Si/Al atomic ratio of approximately 1.5 (Table 2).
Presence of some un-reacted FCCC particles and impurities was confirmed by analyzing the microstructure using backscattered electron detector (Figure 5b).

Figure 5.
Microstructure of alkali activated spent FCCC, *n* = 1.5: (a) SEM, (b) EDS analysis (BSE)

Table 2.
Results of EDS analysis of alkali activated spent FCCC, *n* = 1.5 (Figure 5b)

Spectrum	Analyzed elements (atomic %)							
	C	O	Na	Al	Si	Ca	Ti	Fe
Spectrum 1	4,96	63,18	5,87	9,67	15,30	0,27	0,21	0,13
Spectrum 2	3,94	62,73	4,76	11,29	16,16	0,30	0,27	
Spectrum 3	4,71	63,68	5,48	9,95	14,98	0,47	0,29	
Spectrum 4	8,59	59,33	2,73	16,21	11,99	0,21	0,22	0,15
Spectrum 5	9,39	62,36	4,11	11,28	12,12	0,38		0,10
Spectrum 6	7,24	62,82	6,16	8,95	13,71	0,72		0,17
Spectrum 7	18,49	58,32	4,39	3,85	7,06	2,82		4,48
Spectrum 8	7,36	62,35	3,50	8,18	17,35	0,27		0,11
Spectrum 9	9,06	63,93	4,25	11,84	9,18	0,28		0,84

Part of the alkali activated FCCC microstructure that appeared only slightly brighter on the SEM BSE image (Spectrum 4) was probably an un-reacted spent FCCC particle, given that the Na atomic % in this spectrum was much lower than average (Table 2). Alkali metal cations are part of the structure of geopolymer gel, and they balance negative charge of Al^{3+} present in four-fold coordination in geopolymer network [1]. Also, results of EDS analyses of this part of the microstructure (Spectrum 4) showed higher amount of Al, which is in accordance with chemical analysis of the starting material (Table 1), as well with synthesis conditions (Si was added with activator solution). EDS analysis of the sample also showed presence of impurities, mostly with high amount of Fe (Spectrums 7 and 9, Table 2).

4. Conclusions

This work investigated possibility to use locally available spent FCCC as starting material for geopolymer production. Synthesis of geopolymer binder was carried out by using sodium silicate solutions with different SiO_2/Na_2O ratios as alkaline activators. The alkali activation reaction was performed at 65 °C for 24 hours. Structural characterization of the synthesized geopolymer samples showed that alkali activation of the spent FCCC sample led to the conversion of the zeolitic phase (faujasite) to aluminosilicate geopolymer gel. It was found that, when SiO_2/Na_2O ratio of the activating solution was 1.25 - 1.50, compressive strength of the geopolymer mortars based on spent FCCC was higher than 70 MPa. These results confirmed potential to use spent FCCC as precursor for geopolymer production.

Acknowledgement

These results were part of the research work done within the Eureka project E! 9980 which was funded by Ministry of Education, Science and Technological Development, Republic of Serbia

Literature

[1] Provis J.L., van Deventer J.S.J. (Editors): Geopolymers, structure, processing, properties and industrial applications, Woodhead Publishing, 2009
[2] van Deventer J.S.J., Provis J.L., Duxson P.: Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement, Minerals Engineering 29 (2011), 89-104
[3] Baščarević Z.: The resistance of alkali-activated cement-based binders to chemical attack, Chapter 14, In: Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars, and Concretes, Woodhead Publishing, 2015, 373-397
[4] Baščarević Z., Komljenović M., Miladinović Z., Nikolić V., Marjanović N., Petrović R.: Impact of sodium sulfate solution on mechanical properties and structure of fly ash based geopolymers, Materials and Structures 48 (2015) 683–697
[5] Tashima M.M., Akasaki J.L., Castaldelli V.N., Soriano L., Monzó J., Payá J., Borrachero M.V.: New geopolymeric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC), Materials Letters 80 (2012) 50–52
[6] Tashima M.M., Akasaki J.L., Melges J.L.P., Soriano L., Monzó J., Payá J., Borrachero M.V.: Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC): Influence of SiO_2/Na_2O and H_2O/FCC ratio on mechanical strength and microstructure, Fuel 108 (2013) 833–839
[7] Rodríguez E.D., Bernal S.A., Provis J.L., Gehman J.D., Monzó J.M., Payá J., Borrachero M.V.: Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process, Fuel 109 (2013) 493–502
[8] Tashima M.M., Soriano L., Akasaki J.L., Castaldelli V.N., Monzó J., Payá J., Borrachero M.V.:, Spent FCC Catalyst for Preparing Alkali-Activated Binders: An Opportunity for a High-Degree Valorization, Key Engineering Materials 600 (2014) 709-716
[9] Trochez J.J., Mejía de Gutiérrez R., Rivera J., Bernal S.A., Synthesis of geopolymer from spent FCC: Effect of SiO_2/Al_2O_3 and Na_2O/SiO_2 molar ratios, Materiales de Construcción 65 (2015) e046

[10] Payá J., Borrachero M.V., Monzó J., Soriano L.: Studies on the behaviour of different spent fluidized-bed catalytic cracking catalysts on Portland cement, Materiales de Construcción 59 (2009) 37–52

Authors:

Dr. Zvezdana Baščarević
MSc. Jelena Rakić
Institute for Multidisciplinary Research
University of Belgrade
Kneza Višeslava 1 11030 Belgrade
Serbia
E-mail: zvezdana@imsi.bg.ac.rs

Prof. Dr. Rada Petrović
Faculty of Technology and Metallurgy
University of Belgrade
Karnegijeva 4, 11000 Belgrade
Serbia

Begemann, C.; Cotardo, D.; Beyer, D.; Lohaus, L.

Mischungsstabilität von Betonen unter Rütteleinwirkung

1. Einführung und Problemstellung

Infolge stetiger Weiterentwicklungen in der Betontechnologie, vor allem durch die Anwendung hochwirksamer PCE-Fließmitteln, ist es heute möglich eine enorme Bandbreite von Betonen mit unterschiedlichen Eigenschaften herzustellen. Dazu zählen bekannte Formen von Sonderbetonen wie beispielsweise Selbstverdichtender Beton (SVB) oder Hochleistungsbeton (HPC). Aber auch im konventionellen Betonbau sind PCE-Fließmittel nicht mehr wegzudenken, sodass es möglich ist Normalbetone in sehr weicher Konsistenz oder Betone mit niedrigen Wassergehalten für besondere Festbetonanforderungen (z. B. mit erhöhter Dauerhaftigkeit, Ökobetone) herzustellen. Mit zunehmender Konsistenz bzw. hohen FM-Gehalten steigt jedoch die Gefahr der Entmischung an. Wenn gleichzeitig die Anforderungen an die Verarbeitbarkeit (z. B. durch enge Bewehrungslagen, filigrane und schlanke Bauteile) steigen, wird die Mischungsstabilität unter Rütteleinwirkung zu einem zentralen Betonentwurfskriterium, vgl. Abbildung 1. Die erforderliche Mischungsstabilität der Betone muss unter der Einwirkung der Rüttelenergie sichergestellt werden. Grundsätzlich unterscheidet sich damit die Einwirkung auf einen Rüttelbeton von der eines SVB, wodurch sich auch die Anforderungen an die Mischungsstabilität unterscheiden.
Während für Normalbetone im üblichen Konsistenzbereich die Mischungsstabilität weitgehend auf Basis von Erfahrungswerten sicher beherrscht werden kann, bedürfen Betone mit weicher bis fließfähiger Konsistenz unter besonderen Verarbeitungsbedingungen oder mit besonderen Festbetoneigenschaften zusätzlicher Strategien im Betonentwurf, um eine ausreichende Mischungsstabilität unter Rütteleinwirkung sicherzustellen. Darüber hinaus existieren bislang nur Ansätze geeigneter Modellvorstellungen, um die Mischungsstabilität von Betonen unter Rüttelwirkung zu beschreiben.

Abbildung 1: Entmischung von Beton infolge unzureichender Mischungsstabilität und Robustheit (Quelle rechts: [1])

Der vorliegende Beitrag stellt zunächst einige Grundlagen für die zielsichere Beherrschung der Mischungsstabilität von Betonen unter Rütteleinwirkung vor. Aufbauend auf einer Modellvorstellung für die Mischungsstabilität unter Rütteleinwirkung wird der Einfluss der Leimmenge, der Leimeigenschaften und der Gesteinskörnung an Hand von parametrisierten Untersuchungen vorgestellt und mit Hilfe von rheologischen Untersuchungen auf verschiedenen Skalenebenen eine

Bewertung des Einflusses verschiedener betontechnologischer Einflussgrößen vorgestellt.

2. Definition der Mischungsstabilität

Die Begriffe Mischungsstabilität und Robustheit werden in der Praxis häufig weitgehend synonym für die Beschreibung eines ausreichenden Widerstandes gegen die Entmischungsprozesse im Beton genutzt. Dennoch handelt es sich hierbei, um zwei unterschiedliche Eigenschaften des „Systems“ Beton, vgl. a. [2].
Die Mischungsstabilität beschreibt einen notwendigen, stets sicherzustellenden Widerstand des Betons gegenüber äußeren Einwirkungen (praxisüblicher und regelkonformer Verarbeitungseinwirkungen), um unerwünschte Entmischungsphänomene soweit zu vermeiden, dass die wesentlichen Festbetoneigenschaften nicht unzulässig variieren.
Die Robustheit stellt umgekehrt eine Systemgröße dar. Eine Definition hierfür wird in [2] gegeben.
Für eine zielsichere Herstellung von anspruchsvollen Betonbauwerken und –bauteilen (vgl. Betonbauqualitätsklassen 2 und 3 [3]) ist es daher notwendig, die erforderliche Mischungsstabilität und Robustheit durch geeignete betontechnologische Maßnahmen sicherzustellen.

3. Grundlagen und Modellansatz für die Mischungsstabilität

3.1. Einführung

Das Baustoffsystem kann im frischen Zustand vereinfacht als Zweiphasengemisch verstanden werden, in dem intergranulare Partikel (feine und grobe Gesteinskörnung) in einer zementösen Suspension, oftmals als Bindemittelleim bezeichnet, dispergiert sind. Die Fließeigenschaften des Betons können durch diese Abstraktion im Wesentlichen durch die Eigenschaften und der gegenseitigen Beeinflussung der flüssigen Phase (Leim) und der festen Phase (Gesteinskörnung) beschrieben werden.
Zur Erzielung einer gewünschten Konsistenz bedarf es eines ausreichenden Leimgehaltes, um den Zwickelraum zwischen der Gesteinskörnung zu füllen und eine zusätzliche Leimmenge, die dafür sorgt, dass die Gesteinskörner untereinander beweglich sind. Wie KRELL beschreibt, hängt die erforderliche Leimschichtdicke von den Eigenschaften der Leimzusammensetzung, der Gesteinskörnung und der gewünschten Fließfähigkeit des Betons ab [4]. Während für Normalbetone im üblichen Konsistenzbereich (F2/F3) die erforderliche Leimmenge weitestgehend auf Basis deskriptiver Vorgaben der Festbetoneigenschaften (Mindestzementgehalt, w/z-Wert, …) und Erfahrung festgelegt werden kann, wurden für SVB geeignete Modelle und Entwurfsverfahren entwickelt, um den erforderlichen Leimgehalt zu bestimmen [5]-[7].
Hinsichtlich der Mischungsstabilität der Betone wird bisher davon ausgegangen, dass durch eine ausgewogene Abstimmung der Sieblinie zwischen den Regelsieblinie A und B für Normalbetone mit einer üblichen Konsistenz (F2/F3) eine ausreichende Mischungsstabilität gegenüber Sedimentation des Grobkorns erzielt werden kann. Durch die enge Lagerung der Gesteinskörnung kann ein hoher Stützeffekt der Gesteinskörnungsfraktionen zueinander erzielt werden. Umgekehrt wird für SVB auf Grund des deutlich höheren Leimgehaltes davon ausgegangen, dass der sogenannte „Netzeffekt“ hier nur eine untergeordnete Rolle spielt und damit der Leim eine ausreichende Stabilität aufweisen muss, um eine Sedimentation des Grobkorns entgegenzuwirken. So ist es nicht verwunderlich, dass die meisten Modelle zur Beschreibung der Mischungsstabilität von SVB als Grundlage die rheologischen Leim-

eigenschaften fokussieren [5]-[7]. Eine Ausnahme stellen hierbei die Untersuchungen von WALLEVIK dar, der durch eine fein abgestimmte Sieblinie bis in den Feinkornbereich sehr geringviskose SVBs mit einer hohen Stützwirkung der Partikel untereinander erzielt [8].
Im dazwischen liegenden Konsistenzbereich F4-F6 muss demnach davon ausgegangen werden, dass die Mischungsstabilität maßgeblich durch das Zusammenspiel des Netzeffektes der Gesteinskörnung und den rheologischen Eigenschaften des Leims bestimmt wird. Wobei der Netzeffekt mit steigendem Leimbedarf an Einfluss verliert, vgl. Abbildung 2.
Ein besonderes Augenmerk ist auf den Einfluss der Rütteleinwirkung zu legen, da diese das rheologische Verhalten des Betons maßgeblich beeinflusst. So zeigten BANFILL, TATTERSALL und Weitere bereits in den 80er Jahren, dass durch die Verdichtungsintensität die Fließgrenze der Betone soweit herab gesetzt wird, dass im Verdichtungsfall das rheologische Verhalten und damit auch die Sedimentationsneigung eines Betons durch die Viskosität und deren zeitliche Veränderung während der Dauer der Verdichtung bestimmt wird [9][10]. Diesen Zusammenhang bestätigte auch Safawi in seinen Untersuchungen [11]. Eigene zum Teil unveröffentlichte Untersuchungen in einem Rotationsviskosimeter zeigen, dass unter Rütteleinwirkung die Fließgrenze signifikant absinkt und die Viskosität maßgebend wird [12],[13].

Abbildung 2: Einfluss der Leimmenge auf den Netzeffekt der Gesteinskörnung

Im Rahmen aktueller Forschungsarbeiten wird ein Modellansatz entwickelt, der neben den rheologischen Eigenschaften des Leimes und der Gesteinskörnung auch deren Interaktion infolge unterschiedlicher Leimmenge berücksichtigt. Zusätzlich ist als weitere Einflussgröße die Verdichtungsleistung zu berücksichtigen, so dass eine Beschreibung der Mischungsstabilität unter Rütteleinwirkung möglich wird und daraus Entwurfsstrategien und Empfehlungen für die Praxis abgeleitet werden können.

4. Untersuchungen

4.1. Versuchskonzept

Ziel der Untersuchungen ist es an Hand des beschriebenen Modellansatzes den Einfluss von Leimgehalt, Leimeigenschaften und Gesteinskörnung auf die Sedimentationsstabilität zu beschreiben.
Um den Einfluss der Verdichtungseinwirkung auf die Sedimentationsneigung zu erfassen, wurden zunächst vergleichende Untersuchungen an mehreren Rütteltischen und unter Variation der Verdichtungsparameter Zeit, Frequenz und Amplitude, welche

zur Beschreibung und Steuerung der Verdichtungsintensität genutzt werden können, durchgeführt. Im Anschluss wurde in einer Parameterstudie, gezielt die Leimmenge, die Leimeigenschaften und die Gesteinskörnungseigenschaften variiert. Um parallel den Einfluss der Variationen auf die verschiedenen Phasen des Betons (Leim, Mörtel und Beton beschreiben zu können und damit ursächliche Mechanismen für die Veränderung der Mischungsstabilität zu identifizieren, wurden rheologische Untersuchungen auf Leim- (< 0,5 mm), Mörtel- (< 2,0 mm) und Betonebene (> 2,0 mm) mit Hilfe von zwei Rotationsrheometer durchgeführt. Hierfür wurde die Leim- und Mörtelmatrix aus den Betonen extrahiert, in dem die Betone auf Sieben mit den Lochweiten 0,5 mm und 2,0 mm unter Rütteleinwirkung ausgesiebt wurden. So konnte sichergestellt werden, dass es sich bei den untersuchten Leim- und Mörtelgemischen, um repräsentative Proben aus dem Betongefüge handelt.
Ein Auszug dieser Ergebnisse wird im Rahmen dieses Beitrages vorgestellt. Die untersuchten Betone wurden auf Basis der in Tabelle 1 dargestellten Mischungsparameter entworfen und variiert.

Tabelle 1: Übersicht der Mischungsparameter und der Variation

Mischungsparameter	Einheit	Variation
V_Z/V_{FA}	[-]	6:1
w/z_{eq}	[-]	0,45;0,50; 0,55; 0,60
FM-Gehalt	[-]	konsistenzabhängig; konstant
Leimmenge	dm³/m³	300; 330; 360; 390; 420
Größtkorn	[mm]	8 (Standard); 16
Sieblinie		
0/2 / 2/8	[Vol-%]	48/52 ; 50/50 ; 52/48
0/2 / 2/8 / 8/16		35/20/45 ; 40/20/40 ; 45/30/25

4.2. Einfluss der Verdichtungseinwirkung

Die Verdichtung stellt im Vergleich zu SVB eine zusätzliche maßgebende Einwirkungsgröße zur Beurteilung der Mischungsstabilität dar. Marktübliche Rüttelflaschen weisen eine Frequenz von 200 Hz auf. Die aufgebrachte Amplitude hängt von dem Durchmesser der Flasche und der enthaltenen Umwuchtmasse ab [14]. Um die Rütteleinwirkung im Labormaßstab zur Beurteilung der Mischungsstabilität von Beton zu berücksichtigen wurden die verwendeten Versuchsverfahren Auswaschversuch und Sedimentationsrohr zusätzlich auf einem Rütteltisch verdichtet. Typische Rütteltische zur Verdichtung von Festbetonprobekörpern weisen eine Frequenz von 50 Hz auf. Darüber hinaus sind sehr unterschiedliche Bauformen am Markt erhältlich. Um den Einfluss der Rütteleinwirkung unterschiedlicher Rütteltische zu vergleichen, wurden Versuche an einer Betonzusammensetzung mit mehreren Tischen im Labor des Instituts für Baustoffe in Hannover durchgeführt.
Abbildung 3 zeigt, dass der gemessene Entmischungsgrad stark variiert und damit die Mischungsstabilität, gemessen auf verschiedenen Rütteltischen, nicht zwingend vergleichbar ist. Wird zusätzlich die eingebrachte Verdichtungsenergie bestimmt, kann die Entmischung über die eingebrachte Energiemenge aufgetragen werden, vgl. Abbildung 3 und zeigt eine starke Abhängigkeit von dieser Einflussgröße. Die eingebrachte Energie wurde in Anlehnung an **N**AVARETTE [16] bestimmt und ist in [15] genauer beschrieben. In weiteren Untersuchungen wurde der Einfluss der Verdichtungsparameter Frequenz und Amplitude sowie Verdichtungszeit genauer untersucht. Je nach Einwirkungskombination werden unterschiedliche Entmischungszustände bestimmt, vgl. Abbildung 4 Auch in diesem Fall ist es möglich, die Entmischung über die eingebrachte

Energie aufzutragen. In der Folge lässt sich so eine Entmischungsneigung der Betone bestimmen und damit eine Vergleichbarkeit herstellen, s. Abbildung 4.

Abbildung 3: Einfluss des Rütteltisches auf gemessene Sedimentation (links: Darstellung über Zeit; rechts: Auswertung über eingebrachte Energie, vgl [15])

Im Folgenden wird die Sedimentationsneigung der untersuchten Betone an Hand der Ergebnisse am Auswaschversuche (Abweichung im oberen Drittel vom Mittel der groben Kornfraktion) bei einer Frequenz von 75 Hz und bei einer Verdichtungsdauer von 30 s verglichen.

Abbildung 4: Einfluss der Frequenz und Verdichtungszeit auf die Entmischung eines Betons (links), Entmischungsneigung zweier Betone durch Vergleich der Entmischung über die eingebrachte Energiemenge (rechts)

4.3. Einfluss der Leimmenge

Für die Erzielung einer ausreichenden Fließfähigkeit ist ein Mindestleimgehalt erforderlich, um die Zwickelräume der Gesteinskörnung zu füllen und darüber hinaus eine ausreichende Leimschichtdicke um das Grobkorn für die Beweglichkeit zu bilden. So nimmt die Fließfähigkeit mit zunehmender Leimmenge zu, vgl. Abbildung 5 Mit zunehmender Leimschichtdicke nimmt jedoch gleichzeitig die Interaktion des Grobkorn und der einhergehende Netzeffekt ab, so dass ebenfalls die Sedimentationsneigung zunimmt, vgl. ebenfalls [17]. An Hand der rheologischen Messungen konnte dies auf einen geringeren intergranularen Reibungsanteil zurückgeführt werden [17], der in der Folge zu einer Reduzierung der Stützwirkung des Grobkorn und damit zu einer Verminderung des Netzeffektes führt. Wie die Abbildung 5 zeigt, weisen Leime mit einer höheren Fließfähigkeit, die im Rahmen der Untersuchungen, durch eine Erhöhung der FM-Menge erzielt wurden, eine stärkere Neigung zur Sedimentation auf.

Abbildung 5: Einfluss der Leimmenge auf die Fließfähigkeit und Sedimentationsstabilität (links: FM/z = 1,6 %/z, rechts: FM/z = 1,2 %/z), entnommen aus [17]

Um auch bei höherer Fließfähigkeit und damit auch bei höheren Leimgehalten eine Entmischung zu vermeiden, ist damit entweder die Verdichtungseinwirkung (kürzere Verdichtung oder geringere Intensität) zu reduzieren oder die rheologischen Eigenschaften des Leimes so anzupassen, dass der verringerte Netzeffekt kompensiert werden kann, wie es auch bei SVB bekannt ist.

4.4. Einfluss der rheologischen Leimeigenschaften

Abbildung 6: Einfluss des V_W/V_{MK} auf die Sedimentation und den FM-Bedarf der Betone bei konstanter Konsistenz (ca. 500 mm) (rechts) , auf die rel. Viskosität im Leim und Mörtel (links)

Eine wesentliche Möglichkeit zur Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften des Leimes stellt die Variation des w/MK-Verhältnisses und damit auch der Feststoff-

konzentration des Leimes dar. Um vergleichbare Fließeigenschaften der Betone (a = ca. 500 mm) zu erhalten, wurde der Dispergierungsgrad der Feststoffe im Leim durch Fließmittel variiert, vgl. Abbildung 6. Es wird deutlich, dass mit zunehmender Leimmenge, deutlich geringere FM-Mengen erforderlich sind und damit auch die rel. Viskosität der Mörtel weniger variiert, als bei geringen Leimgehalten. Trotz dieses starken Einflusses auf die rheologischen Eigenschaften am Mörtel, wirken sich die Veränderungen am Beton nur in geringem Maße auf das Sedimentationsverhalten aus, da die Grobkorninteraktion bei diesem Leimgehalt dominiert. Umgekehrt, kann trotz der geringeren relativen Veränderungen der Mörtelviskosität eine deutliche Veränderung der Sedimentation am Beton festgestellt werden, so dass sich die Veränderungen der Leimrheologie viel stärker bei hohen Leimgehalten auswirken und damit die Stabilität der Betone dominieren.

5. Fazit

Im vorliegenden Beitrag wurde ein Überblick zur Mischungsstabilität von Betonen unter Rütteleinwirkung gegeben. Ausgehend von der Definition der Mischungsstabilität als wesentliche Frischbetoneigenschaften, die insbesondere unter besonderen Verarbeitungsrandbedingungen Berücksichtigung finden muss, wurden die Grundlagen und eine Modellvorstellung für die Mischungsstabilität von weichen bis fließfähigen Betonen unter Rütteleinwirkung vorgestellt.

Einen wesentlichen Einflussfaktor auf die Entmischungsneigung hat auf der Einwirkungsseite die Verdichtungsintensität. Hierfür wurden Einflussgrößen und Ansätze zur Beschreibung der Sedimentationsneigung in Abhängigkeit der Verdichtungsintensität vorgestellt.

Um die Modellvorstellung näher zu validieren, wurden Auszüge aus aktuellen Untersuchungen präsentiert. Die Ergebnisse zeigen, dass die Mischungsstabilität von Betonen im Konsistenzbereich F3 - F6 maßgeblich durch eine Kombination von Netzeffekt der GK und Leimrheologie sichergestellt werden kann. Die jeweiligen Anteile an der Stabilität werden durch die Leimmenge gesteuert. Während bei niedrigen Leimgehalten die Stützwirkung des Grobkorns maßgebend für die Sedimentationsstabilität ist, nehmen mit erhöhtem Leimgehalt und damit zunehmender Konsistenz die rheologischen Eigenschaften des Leims eine dominierende Rolle zur Sicherstellung der Sedimentationsstabilität ein. Demnach ist mit steigender Konsistenz eine genaue Einstellung der Leimeigenschaften erforderlich, so lange keine weiteren Ausgangsstoffe eingesetzt werden können, die durch eine Verbesserung des Kornbandes zu einer Steigerung des Netzeffektes beitragen, vgl. [17]. Praxistaugliche Methoden die adaptiv im Betonentwurf hierfür verwendet werden können, sind in [18] enthalten.

Zukünftig wird die entwickelte Modellvorstellung weiter präzisiert. Hier gilt es insbesondere die Wirkung der Eigenschaften der Gesteinskörnung und weiterer Ausgangsstoffe zur Verbesserung des Kornbandes zu integrieren. Zusätzlich soll die Verdichtungsintensität noch stärker in den Modellansatz integriert werden.

Literatur

[1] BAW-Brief 01/2015: Probleme mit der Mischungsstabilität von Beton, 2015

[2] Lohaus, et. al.: Robustheit – Schlüsselkompetenz für Hochleistungsbeton, in Tagungsband zur Internationalen Baustofftagung, Ibausil 2018, Weimar, 2018

[3] Müller, C. et al.: Betonbau im Wandel, in Beton 66 (2016), H. 1, S. 10 – 17

[4] Krell, J.: Die Konsistenz von Zementleim, Mörtel und Beton und ihre zeitliche Veränderung. VDZ. Düsseldorf 1985

[5] Huss, A.: Mischungsentwurf und Fließeigenschaften von Selbstverdichtendem Beton (SVB) vom Mehlkorntyp unter Berücksichtigung der granulometrischen Eigenschaften der Gesteinskörnung, Dissertation, Materialprüfanstalt Universität Stuttgart, 2010.

[6] Wüstholz, T.: Experimentelle und theoretische Untersuchungen der Frischbetoneigenschaften von Selbstverdichtendem Beton, Institut für Werkstoffe im Bauwesen, Universität Stuttgart, 2005.

[7] Lowke, D.: Sedimentationsverhalten und Robustheit Selbstverdichtender Betone – Optimierung auf Basis der Modellierung der interpartikulären Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen, Dissertation, TU München, 2013.

[8] Wallevik, O. H.: Rheology - a scientific approach to develop self-compacting con-crete. In: Proceedings of the 3rd international RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, RILEM PRO33 Reykjavik, Iceland 2003

[9] Banfill P. F. G. Vibration and the rheology of fresh concrete – a further look. Production Methods and Workability of Concrete. Spon, London, 1996, pp. 319 ff

[10] Tattersall, G. H., et al.: The effect of vibration on the reological properties of fresh concrete. Magazine of Concrete Research, Vol. 40, Nr.143, S. 79 ff., 1988

[11] Safawi, M. et al.: A study on the applicability of vibration in fresh high fluidity concrete. Cement and concrete research. 2005, Bd. 35

[12] Erkan, C.: Bewertung der Sieblinienvariation und der Nutzung von stabilisierenden Zusatzmitteln auf die Mischungsstabilität fließfähiger Betone, Seminararbeit am Institut für Baustoffe, 2017

[13] Cotardo, C. et al.: Zusammenhang von plastischer Viskosität, Strukturabbaurate und Mischungsstabilität von Bindemittelsuspensionen, 25. Konferenz – Rheologische Messungen an Baustoffen, Regensburg, 2016.

[14] Sonnenberg, R.: Vibrationsgeräte und Methoden zur Verdichtung von Frischbeton – Entwicklungen und Tendenzen, beton, Bd. 59, H. 10, S. 448-451, 2009

[15] Gärtner, L.: Methode zur Bewertung der Mischungsstabilität von Beton unter Rütteleinwirkung, Seminararbeit am Institut für Baustoffe, 2018

[16] Navarrete, I., et al.: Estimating the segregation of concrete based on mixture design and vibratory energy, in Construction Building Materials, Bd. 122, S. 384-390, 2016

[17] Begemann, C.; Cotardo, D.; Lohaus, L.: Mischungsstabilität fließfähiger Betone: Konzeption und Prüfung, Bautechnik, Bd. 95, Hf. 4, S. 316- 323

[18] Lohaus, L.; Begemann, C.: Fließfähige Betone mit erhöhter Pump- und Rüttelstabilität – Betonentwurf, Verarbeitungstechnik, Regelung, Abschlussbericht zum IGF-Forschungsvorhaben 18345 N, Hannover / Berlin, 2018

[19] Begemann, C. et al.: Mischungsstabilität von fließfähigen Betonen - rheologische Messungen zur Bestimmung des Einflusses von Leim, Mörtel und Gesteinskörnung. in: Rheologische Messungen an Baustoffen 2018. Regensburg: S. 112-124

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. Christoph Begemann c.begemann@baustoff.uni-hannover.de

Institut für Baustoffe
Leibniz Universität Hannover
Nienburger Straße 3
30167 Hannover

Chung, S.-Y., Abd Elrahman, M., Stephan, D.

The effect of homogeneity of solid phases on the mechanical properties of foamed concrete evaluated using numerical approaches

1. Introduction

Concrete is a representative multi-phase and heterogeneous material. Among several types of concrete, lightweight foamed concrete is a material which is mainly designed to enhance the insulation effect. Foamed concrete is a highly porous material, and pores in the concrete are dominant for the material properties, such as density, strength, and thermal conductivity. Several studies have been performed related to the pore characteristics of foamed concrete to develop advanced foamed materials and demonstrated their effects on the material properties [1, 2]. Comparing to the studies about the pores, however, only a few studies have been conducted about the solid structures of foamed concrete. Since 30-60% of the volume of foamed concrete is composed of solid phases, it is also important to examine the effect of the solid characteristics on the material performance. In real foamed concrete, the solid phase is composed of several components such as calcium silicate hydrates (C-S-H) and portlandite (CH) as well as anhydrous cement particles, and each component in the solid phase has different properties [3]. Nevertheless, the different solid phases are generally considered as a homogenized phase for simplicity in numerical and analytical investigations. In this study, the effect of homogeneity of solid phases on the mechanical properties of foamed concrete is investigated. For the purpose, a foamed concrete specimen with a specific density was prepared, and the heterogeneities of the solid structures were confirmed using X-ray micro-computed tomography (micro-CT). Then, a set of virtual specimens with different degrees of homogenization is generated by considering the relationship between the material density and the pixel values of micro-CT images. The relative compressive strength and stiffness are computed using finite-element (FE) analysis incorporating a damage plasticity model for concrete.

2. Foamed concrete specimens

Ordinary Portland cement CEM I 52.5R according to EN 197-1 provided by HeidelbergCement AG (Heidelberg, Germany) was used to prepare foamed concrete. In order to improve the strength of foamed concrete, condensed silica fume according to EN 13263-1 provided by Sika Deutschland GmbH was utilized. Fly ash according to EN 450-1 provided by BauMineral GmbH (Germany) was used as a filler instead of fine sand to achieve high density (only in the mix of 800 kg/m^3 density). A foaming agent and stabilizer provided by Sika Deutschland GmbH was also used to produce the foam and

stabilize the foamed concrete. Here, a foamed concrete mixture with intended densities of 600 kg/m^3, which is denoted as FC 600, was designed and prepared, respectively. The proportion of the mix is presented in Table 1.

Table 1: Mix composition of foamed concrete

Specimen	Cement (kg/m^3)	Silica fume (kg/m^3)	Water (kg/m^3)	Super plasticizer (kg/m^3)	Stabilizer (kg/m^3)	Foam (l/m^3)	Fresh density (kg/m^3)	Flow diameter (cm)
FC600	450	50	223	2.57	2.5	600	762	53

A foam generator SG S9 provided by Sika Deutschland GmbH was used to produce the foam. The dosage of the foaming agent was 2 vol.-% of the water, and the applied water pressure was 3 bar. As recommended by the provider, the foam was continuously produced without pulses in order to achieve a high stability of the foam. The foam density was measured to be about 31.3 kg/m^3. It was noticed that the stability of the foam is significantly depending on the time. For instance, the segregated water in the first 10 minutes is very little and it can be assumed that the foam is stable during the first 10 minutes. After the first 10 minutes, a significant amount of water is released. The foam was produced accordingly, and the required volume was measured simultaneously. The fresh properties including the flow table test according to EN 206-1 were measured. A standard container with known volume was used to measure the fresh density of concrete. The 10·10·10 cm^3 cubic molds were filed without compaction. After 24 hours, the samples were demolded and cured in a climate chamber with controlled relative humidity and temperature of 95% and 21°C, respectively.

3. Micro-computed tomography (micro-CT)

In this study, for more detailed examination of the solid characteristics inside the samples, micro-CT images were utilized to examine the solid structures of the foamed concrete nondestructively and noninvasively [2]. Figure 1 shows the process of the micro-CT imaging. To classify the pores from the original image of the foamed specimen, a cross-sectional binary image was generated by using a proper threshold. The threshold here was selected based on the extended Otsu method. In the original image, a set of pixels which have lower values than the threshold are considered as pores. The binary image is composed of 900·900 pixels. In the binary image in figure 1, the white parts represent solids, and the black parts represent the pores of the foamed specimen. The 3D binary model of the foamed sample in figure 1 was then obtained by stacking 900 binarized images.

Figure 1: Micro-CT imaging to classify pores and different solids for FC 600 specimen

The 3D micro-CT images of the foamed specimen is also presented in figure 1. In this figure, the above image is the original 8-bit 3D image of the specimen, while the below image shows only the solid part of the sample. The original micro-CT image is composed of voxels with 256 output gray levels depending on the relative density, where 0 is black (minimum density) and 255 is white (maximum density). In figure 1, it can be noticed that the solid parts of the foamed specimen are described with different gray scales. For example, the denser part of the solid phase is visualized as light gray, while the sparse solid structure is described as dark gray in the original micro-CT image; the pixel values of micro-CT images are strongly related to the density of the constituent, and the relative hardness of the solid phases can be examined based on the pixel values. In addition, the heterogeneity of the solid structure can be confirmed from these images, and it can be seen that the solid phases of the specimen are not homogeneous, which can affect the material failure or collapse.

In general, for numerical analysis of cementitious materials, the solid phases are considered as a single phase by homogenizing the different phases for simplicity. However, a homogenized phase is insufficient to characterize the heterogeneous characteristics of cementitious materials. To overcome this problem, the solid phase of the foamed concrete specimens was described in multi-phases. Here, the solid phase of the foamed concrete specimen was classified into 1, 3, 5, and 7 phases based on the histogram of the solid structure, and the effect of the level of classification was examined using numerical analysis.

4. Numerical simulation to evaluate the mechanical properties

The compressive strengths of the foamed samples were also numerically computed. The ABAQUS package including the concrete damage plasticity (CDP) model was utilized to evaluate the behavior of the foamed samples with different densities and pore distributions. Details of the FE formulations are presented in [4], and only a brief description is shown in this paper. The governing equation for the stress-strain relation of the CDP model, controlled by a scalar damaged elasticity, is given as follows:

$$\sigma = (1 - d)D^{el}:(\epsilon - \epsilon^{pl})$$

where σ is the stress tensor, d is the scalar stiffness degradation variable which can take values from 0 (undamaged material) to 1 (fully damaged material). D^{el}, ϵ, and ϵ^{pl} denote the degraded elastic stiffness, the total strain tensor, and the plastic strain tensor, respectively.

Each elemental stress was computed at each element center, and the effective stress was obtained by integrating elemental stresses over the whole volume of the mesh. For the boundary conditions, a displacement was imposed on the top surface in each vertical direction of the Cartesian coordinate system, and a fixed boundary condition was applied to the bottom surface. Other remaining surfaces were set to be traction free. The required parameters, such as elasticity modulus and strength, are selected from the analytical relationship in [4] and listed in Table 2. The input parameters for the CDP model, such as dilation angle and eccentricity, were selected and adjusted from the data in [5, 6]. The correlation between the solid characteristics and the mechanical properties was examined from the result.

Figure 2 shows the stress-strain curve of the samples at early loading stage. As shown in this figure, the compressive strength and the stiffness of the sample increase as the number of phases in the specimen decreases; this denotes that homogenization of solid phases has the effect of overestimating the mechanical properties. Figure 3 presents the stress contour of the sample with 5 solid phases. In this figure, the solid phase near the pores failed first than other parts, and the phases near the pores have sparse solid structures, which is described as dark gray in the micro-CT image; in reality, those weakest parts of the solid phases collapse earlier than other solids, and it causes lower mechanical properties of the specimen than in the homogenized case. From the result, it is investigated that homogenization of the solid phase can be the reason for larger mechanical properties than the actual case, which is the totally heterogeneous case.

Table 2: Input parameters for numerical analysis

The number of phases in the sample	Assigned density [kg/m^3]	Compressive strength [MPa]	Elastic modulus [GPa]
1	952.94	20.63	21.98
3	374.89	9.32	17.04
	723.00	14.99	19.75
	1059.50	23.75	25.72
5	305.27	8.60	16.63
	537.34	11.54	18.18
	723.00	14.99	19.75
	908.66	19.43	21.53
	1140.72	26.36	27.80
7	258.86	8.19	16.41
	444.52	10.18	17.49
	595.36	12.51	18.64
	723.00	14.99	19.75
	850.64	17.94	20.96
	1,013.09	22.36	22.60
	1,163.93	27.14	24.19

Figure 2: Numerical stress-strain curve of the samples with different solid classifications

Figure 3: Stress contour of the sample with 5 solid phases

5. Conclusions

In this study, the effect of homogeneity of solid phases on the mechanical properties of foamed concrete was investigated. A low-density foamed concrete specimen was prepared as an example, and the heterogeneities of their solid structures were confirmed using X-ray micro-CT. Based on the images, virtual specimens with different degrees of homogenization was generated according to the relationship between the relative density and the pixel values of the constituents. The relative compressive strength and stiffness were computed using finite-element (FE) analysis incorporating a damage plasticity model for concrete. The result demonstrates the relationship between the level of the homogeneity and the mechanical behavior of foamed concrete. In particular, it was demonstrated that the homogenization of the solid phase shows a tendency to have larger mechanical properties than the actual heterogeneous specimen. The obtained result can also be utilized to predict the material performance of concrete with different heterogeneities.

Acknowledgments

The project is supported by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF, Project number: 13XP5010B and 01DR16007). The authors want to thank Dr. Paul H. Kamm (Helmholtz Centre Berlin) for the assistance in CT imaging.

References

[1] K. Ramamurthy, E. K. Nambiar, G. Ranjani, A classification of studies on properties of foam concrete, Cement and Concrete Composites 31 (2009) 388–396.

[2] S.-Y. Chung, M. A. Elrahman, D. Stephan, P. H. Kamm, Investigation of characteristics and responses of insulating cement paste specimens with Aer solids using X-ray micro-computed tomography, Construction and Building Materials 118 (2016) 204–215.

[3] P. K. Mehta, P. J. M. Monteiro, Concrete: Microstructure, Properties, and Materials (4th ed.), McGraw-Hill Education, USA, 2013.

[4] M. Bolhassani, A. A. Hamid, A. C. W. Lau, F. Moon, Simplified micro modeling of partially grouted masonry assemblages, Construction and Building Materials 83 (2015) 159–173.

[5] M. R. Jones, Foamed concrete for structural use. In: Proceeding of one day seminar on foamed concrete: properties, applications and latest technological developments, Loughborough University, 2001.

[6] P. Kmiecik, M. Kaminski, Modelling of reinforced concrete structures and composite structures with concrete strength degradation taken into consideration, Archives of Civil and Mechanical Engineering 11 (2011) 623–636.

Authors

Dr. Sang-Yeop Chung sychung419@gmail.com

Building Materials and Construction Chemistry, Technische Universität Berlin, Germany

Dr. Mohamed Abd Elrahman mohattia76@gmail.com

[1] Building Materials and Construction Chemistry, Technische Universität Berlin, Germany
[2] Structural Engineering Department, Mansoura University, Egypt

Prof. Dr. Dietmar Stephan stephan@tu-berlin.de

Building Materials and Construction Chemistry, Technische Universität Berlin, Germany

Decker, M.; Bauer, D.; Hilbig, H.; Heinz, D.

Salt Migration in the Concrete Interfacial Transition Zone - Investigations with Laser Ablation-ICP-MS.

Introduction:

During the hydration of cement in concrete, a so-called Interfacial Transition Zone (ITZ) is formed between the aggregate and the cement stone. Characteristic for the ITZ are a higher porosity, low-strength phases like porlandite and a higher water content [1]. Thus, the ITZ is a weak point in the structure where microcracks are formed primarily and damaging attacks from outside such as sulfate or chloride can penetrate more quickly. Surface roughness along the aggregate has a great influence due to the so called wall effect which describes that the particle density is much smaller on the flat surface than in bulk. [2]

In our investigations, elemental analysis of the ITZ was done by laser ablation connected to inductively coupled plasma and mass spectroscopy (LA-ICP-MS). This analytical method is very rare in the field of construction material analysis and can be classified as quasi non-destructive due to the small amounts of sample removal. Nevertheless for investigations in greater depth cross sections or core samples need to be prepared, what destroys the sample or object of interest extensively.
However, by pulsed laser irradiation, small quantities of sample are evaporated, transported by an inert gas stream to a plasma, where the sample is decomposed into its elements, ionized and finally analyzed by the mass detector [3]. With an accurate x-y desk high spatial resolution is possible.
Other groups used this technique for spatial resolved analysis of the salt ingress into a bridge pillar which is exposed to splash water on an Austrian highway [4] or isotope ratios in concrete exposed top nuclear irradiation [5].
However, the main application for laser ablation ICP-MS is still the spatially resolved distribution of transition metals or lanthanides in tissue thin films or geological samples [6].
In this paper we present an application of LA-ICP-MS for analysis of transport reactions in bulk cement stone and in the ITZ. Therefore special cement stone prisms with an ideal ITZ were prepared with a cut aggregate prism, stored and then kept in 3% NaCl solution. Afterwards, the samples were analyzed by LA-ICP-MS on cross-sections.

Experimental

Specimen preparation:
To form an ideal ITZ, cement stone (CEM I 42.5 R, Dyckerhoff Cement) prisms were prepared with a cut aggregate prism in the middle. The aggregates were cut with a high precision saw (Bühler Isomet 5000) with 4500 rpm and 2.0 mm/min forward speed for limestone and 3000 rpm and 1.5 mm/min for the other aggregate materials (granodiorite, granite, basalt) to sizes of 15*15*40 mm. The surface roughness was then proved with a Nanofocus µ-Surf confocal microscope. The cut aggregate was placed on PVC bars in the specimen holder and fixed on the endpoints with hot glue. The surface of interest is placed on the side to avoid water enrichment under or over the aggregate. Cement stone was than mixed with water (w/c value 0.3 and 0.4 were

used) according to DIN-EN-196-3 and placed carefully in the specimen holder to cover the aggregate completely (Picture 1). After 24 hours in the climate chamber (20 °C and 98 % humidity) the specimens were stored for 7 or 28 days in water.

Picture 1: Schematic setup of the used prisms

Solution storage

To prepare the specimens for the chloride penetration, cement stone was cut off by a stone saw with a diamond saw blade in a dry sawing process on one end of the prism until the aggregate is visible. To avoid the ingress of chloride from the sides the specimens were covered with epoxy resin (MC-Injekt 1264 compact) and then stored in 3 % NaCl solution for 7 or 26 days (picture 2).

Picture 2: Schematic setup of the chloride penetration experiment

LA-ICP-MS

To analyze the ITZ, the specimens were removed from the NaCl solution, swabbed with a paper towel and cut with a hand saw from both side in direction of the aggregate. No drying process was applied to avoid ion movements, due to evaporating water. If

the specimen was weakened with a saw in direction of the aggregate (black arrows in picture 3), it was broken by hand as shown in picture 3.

Picture 3: Left: Topview on a specimen with a granite aggregate prepared for sawing and breaking. Direction and spot of sawing are marked with black arrows. Right: Samples prepared for LA-ICP-MS. Smooth area in the middle is the ITZ with white arrows indicating spot and direction of LA measurement.

The specimens were then placed on the sample holder to perform the measurement, which was performed on the bared ITZ area, which before was in direct contact to the aggregate in the direction of the chloride ingress (picture 3 white arrows). Laser ablation was done with ESI NWR 213 (ESI New Wave Research, USA) Nd:YAG Laser with a 2 Volume cell system operating at 213 nm wavelength. To remove all air the sample chamber was purged for 5 min. The ablation lines consist of a series of 100 µm spots, shot with a frequency of 20 Hz, a fluence of 1.7 J/cm^2 and a scan velocity of 30 µm/s. The ablated aerosol was transported in a 0.7 L min^{-1} helium stream to an ICP-MS (NexION 300D Perkin Elmer, USA). The Helium aerosol was mixed with a 0.92 L min^{-1} Argon stream, ionized in a ICP with a torch power of 1200 Watt. Ten isotopes (^{13}C, ^{23}Na, ^{25}Mg, ^{27}Al, ^{29}Si, ^{32}S, ^{35}Cl, ^{39}K, ^{43}Ca, ^{54}Fe, ^{88}Sr) were recorded sequentially with a dwell time of 15 ms per isotope.

Data Processing:
At the beginning and end of every measurement a blank value was recorded. Raw data in counts per second were subtracted by that mean blank value which is higher for ions tending for Argon, Nitrogen and Oxide interferences for example ^{56}Fe ($^{40}Ar^{16}O$). Data were then standardized by the Calcium signal as it is the main component of cement stone and should be distributed equally.
Due to high mean variation of single values 30 data points were averaged. As the ions do not penetrate along the whole aggregate prism the data points of the last 1000 points were averaged to determine an unaffected value. The penetration depth was calculated as the point where the mean value is 1.4 times higher than the mean of the unaffected zone.

Results and Discussion

The ITZ was examined with various cement stone aggregate combinations and different times of exposure to sodium chloride. In general it is visible that the values spread a lot while a general trend is observable for every specimen as seen in picture 4. It can be divided in 3 areas: A small edge area at the beginning (from 0 mm to the first dashed line at 0.88 mm) with a higher sodium concentration, which is decreasing very fast to a minimum value. Potassium is similar while the decrease is not as obvious as for sodium. Chloride is very high in that area and decreasing slightly. In the second period from 0.88 to 13.15 mm (second dashed line), chloride decreases exponentially while sodium and potassium rise again until all values reach the last area with constant values. Other elements like calcium show no significant change. As shown before by Gutberlet et al [7] chloride diffuses deeper into the specimen than sodium.

Picture 4: Processed LA-ICP-MS data of the measurement „Carbonate-ITZ-w/c 0.4-26 days NaCl exposure" for the first 20 mm along the aggregate-cement stone ITZ

Exact penetration depth for the prepared specimen still need to be validated and the impact of parameters like the water saturation and the capillary suction are under investigation. Also errors are still very high and need to be reduced.

Conclusion & Outlook

The experiments showed that LA-ICP-MS is a useful tool to monitor transport reactions in the ITZ and other regions in concrete due to its high spatial resolution. Special specimens with a cut aggregate prism in the center were prepared to analyze an ideal ITZ as it is a zone of higher diffusion of the penetrating ions.
It can be observed that counter ions, especially potassium are leached from the cement stone and sodium is not penetrating as far as chloride.
To get more insights of the diffusion and capillary suction processes samples need to be investigated at other storage times. Especially after a few hours when capillary suction finished and diffusion has not proceed so far and after a longer time when diffusion and age of the specimen plays a key role for the diffusion of the penetration ions, measurements need to be done. If the length of capillary suction is known, the chloride diffusion coefficients for the several w/c values and NaCl exposure times can be calculated and compared to literature.
Nevertheless the method needs more validation and a correct calibration to use the measured concentrations directly and no ion ratio. A next step is to transfer the signal from counts per second to weight percent with a matching calibration technique. Also more layers and elements should be examined to expand the concentration profile from 2D to 3D. Also REM and XRD measurements of the ITZ are of high interest to detect the resulting phases and morphology of the new penetrated phases.

Literature

1. Scrivener, K.L., A.K. Crumbie, and P. Laugesen, *The interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete.* Interface science, 2004. **12**(4): p. 411-421.
2. Elsharief, A., M.D. Cohen, and J. Olek, *Influence of aggregate size, water cement ratio and age on the microstructure of the interfacial transition zone.* Cement and Concrete Research, 2003. **33**(11): p. 1837-1849.
3. Russo, R.E., et al., *Laser ablation in analytical chemistry—a review.* Talanta, 2002. **57**(3): p. 425-451.
4. Bonta, M., et al., *Quantification of chloride in concrete samples using LA-ICP-MS.* Cement and Concrete Research, 2016. **86**: p. 78-84.
5. Disch, B.A., *Novel method for the determination of radionuclides and their precursors in concrete using LA-ICP-MS*. 2013.
6. Koch, J. and D. Gunther, *Review of the state-of-the-art of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.* Appl Spectrosc, 2011. **65**(5): p. 155-62.
7. Gutberlet, T., H. Hilbig, and R. Beddoe, *Acid attack on hydrated cement—Effect of mineral acids on the degradation process.* Cement and Concrete Research, 2015. **74**: p. 35-43.

Corresponding author:

M.Sc. Marco Decker marco.decker@tum.de
Centrum Baustoffe und Materialprüfung TU München
Baumbachstraße 7
81245 München

C. Gerten, A. Ehrenberg, R. Breitenbücher

Optimierung des Säurewiderstands von hüttensandreichem Beton

1. Einleitung

Grundsätzlich weist Beton gegenüber vielen Medien eine hohe Widerstandsfähigkeit auf [1]. In der Regel bestehen chemisch hoch beanspruchte Bauwerke, wie z.B. abwassertechnische Anlagen, Kühlturmschalen oder Auffangwannen (Abb. 1), aus Beton, da viele Eigenschaften dieses Baustoffes hierfür zunächst einmal vorteilhaft sind. Einen erheblichen Nachteil stellt allerdings die nur bedingte Widerstandsfähigkeit von Beton, insbesondere von Portlandzementbeton, gegenüber Säureangriffen dar. Eine Instandsetzung von chemisch sauer beanspruchten und geschädigten Betonbauwerken ist für die jeweiligen Betreiber mit hohen Kosten und Ausfallzeiten verbunden. Auch wenn ein "säureresistenter" Beton mit bekannten Systemen nicht herstellbar ist, so würde eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen Säureangriffe wesentliche technische und ökonomische Vorteile bieten, da die durch unterschiedliche Säureangriffe verursachten Schäden an Betonbauwerken erheblich sind.

Abb. 1: Rinne einer Auffangwanne (Quelle: FEhS-Institut)

Die Betonnormen EN 206-1 / DIN 1045-2 [2, 4] berücksichtigen bei der Bemessung eines Betonbauteils die durch chemischen Angriff von natürlichen Böden und Grundwasser zu erwartende Korrosion durch eine Einstufung des Bauteils in die Expositionsklassen XA1 bis XA3. Durch die Einstufung in die maßgebende Expositionsklasse ergeben sich je nach chemischer Beanspruchung unterschiedliche Qualitätsanforderungen an einige der Faktoren, die die Betoneigenschaften bekanntermaßen prägen: Gesteinskörnung, Zement, Herstellung, Alter [3]. Aber bereits bei einer Beanspruchung nach Expositionsklasse XA3 werden, abgesehen von den geforderten betontechnologischen Parametern, zusätzliche Schutzmaßnahmen, "wie Schutzschichten oder dauerhafte Bekleidungen", vorgesehen, "wenn nicht ein Gutachten eine andere Lösung vorschlägt" [4].

Der Säurewiderstand eines Betons ist aus rein betontechnologischer Sicht durch die Packungsdichte der Gesteinskörnung, den w/z-Wert, den Zementgehalt und den fachgerechten Einbau bestimmt. Maßgebenden chemischen Einfluss auf die

Widerstandsfähigkeit eines Betons haben neben der Art der Gesteinskörnung insbesondere die bindemittelabhängigen Eigenschaften des Zementsteins. Der Gehalt und die Verteilung des Calciumhydroxids ($Ca(OH)_2$), die Dichtigkeit des Zementsteingefüges (Porosität und Porenverteilung) sowie der Hydratationsgrad bestimmen den Säurewiderstand der Bindemittelmatrix und somit auch des Betons.

Grundsätzlich ist bekannt, dass zur Erhöhung des Säurewiderstands die Verwendung von Hüttensand an Stelle des während der Hydratation $Ca(OH)_2$ frei setzenden Portlandzements technische Vorteile bietet, da aus chemischer Sicht die potentielle Schwachstelle des Zementsteingefüges, die leicht löslichen großen Portlanditkristalle, verringert wird. Weiterer wesentlicher Vorteil ist bekanntermaßen bei konstantem w/z-Wert eine geringere Kapillarporosität des Hochofenzementsteins [5-11], die den Zutritt von schädigenden Medien erschwert. Die technischen Eigenschaften von Hüttensand sowie die technischen und ökologischen Vorteile von hüttensandhaltigen Zementen sind u.a. in [12-15] beschrieben. Die Hydratationsprodukte hüttensandhaltiger Zemente sind grundsätzlich vergleichbar mit denen, die bei der Hydratation von Portlandzement entstehen [9]. Sie sind jedoch feinteiliger und calciumärmer, was zu vorteilhaften technischen Eigenschaften führt [13], wie z.B. das bereits erwähnte, bei konstantem w/z-Wert und konstanter Gesamtporosität im Vergleich zum Portlandzement günstigere Kapillar-/Gelporenverhältnis im Zementstein. Eine optimierte Korngrößenverteilung des Bindemittels, die einerseits eine größtmögliche Raumausfüllung anstrebt und andererseits auch eine ausreichende Beweglichkeit der Partikel gewährleisten muss, um diese zu erreichen, beeinflusst maßgeblich sowohl den Wasseranspruch und die Verarbeitbarkeit von Mörtel- und Betonsystemen als auch die Festigkeitsentwicklung und über die Kapillarporosität des Zemensteins auch den chemischen Widerstand [16]. Eine Optimierung der Korngrößenverteilung unter Verwendung von Feinststoffen muss darüber hinaus beachten, dass zu hohe Gehalte eher gefügelockernd wirken werden als gefügeverdichtend. Auch der Hydratationsgrad der Bindemittelbestandteile wird durch eine engere Korngrößenverteilung bei konstanter spezifischer Oberfläche der Bindemittelbestandteile positiv verändert [17].

2. Zielsetzung

Ziel der nahfolgend diskutierten Untersuchungen ist es, „Normalbetone“ mit guter Verarbeitbarkeit unter weitestgehendem Verzicht auf kostenintensive Zusätze so zu optimieren, dass sie einen erhöhten Widerstand gegen sauren chemischen Angriff bieten. Hüttensandreiche Zemente haben hierzu anerkanntermaßen ein ausreichendes Potential. Es sollen Wege aufgezeigt werden, dieses Potential optimal auszunutzen, so dass der Beton die Dauerhaftigkeitsanforderungen bei hoher chemischer Exposition ohne zusätzliche Schutzmaßnahmen, wie z.B. Beschichtungen, für eine ausreichend lange Nutzungsdauer erfüllt. Dabei werden neben stofflichen Aspekten (Hüttensandzusammensetzung und Glasgehalt, Art und Menge des Anregers) auch granulometrische Aspekte (Gesamt- und Einzelfeinheiten der Komponenten, Optimierung der Korngrößenverteilung) berücksichtigt.

3. Umsetzung

3.1 Ausgangsstoffe

Die für die geplanten Versuche benötigten Ausgangsstoffe wurden in ausreichender Menge besorgt, sodass für das gesamte Vorhaben immer auf die gleichen Ausgangsmaterialien zurückgegriffen werden kann. Neben drei industriell erzeugten Hüttensanden mit unterschiedlicher Reaktivität wurden als Portlandzement ein CEM I

52,5 R ausgewählt und für die Herstellung von Referenzproben ein Portlandzement CEM I 42,5 R sowie ein Hochofenzement CEM III/B 42,5 N-LH/SR/NA. Die Hüttensandproben A, B und C wurden eingehend chemisch, physikalisch und zementtechnisch charakterisiert.

Die Aufbereitung der Hüttensande erfolgte in einer Mahl-Sicht-Anlage. Die Feinsthüttensande (10.000 und 13.000 cm²/g nach Blaine) wurden aufgrund des hohen spezifischen Mahlenergiebedarfs durch optimierte Sichtungsprozesse gewonnen. Die granulometrischen Kennwerte der Hüttensandmehle sind in Tab. 1 zusammengestellt. Abb. 2 zeigt exemplarisch einige Korngrößenverteilungen.

Tab. 1:
Kennwerte der aufbereiteten Hüttensande

Hüttensand			Zielfeinheit	Spezifische Oberfläche	d'_{RRSB}	n_{RRSB}
			cm²/g	cm²/g	µm	-
A		A1	4.200	4.090	16	0,97
(C+M)/S	1,18	A3	7.000	6.670	8	1,40
SiO_2	38,7 M.-%	A4	10.000	8.970	5	1,54
Al_2O_3	10,9 M.-%	A5	13.000	12.200	3	1,59
B		B1	4.200	4.300	17	0,97
(C+M)/S	1,32	B3	7.000	7.050	7	1,49
SiO_2	38,9 M.-%	B4	10.000	9.670	5	1,51
Al_2O_3	10,1 M.-%	B5	13.000	12.600	4	1,55
C		C1	4.200	4.100	15	0,99
(C+M)/S	1,45	C3	7.000	6.540	8	1,45
SiO_2	33,3 M.-%	C4	10.000	9.220	6	1,56
Al_2O_3	15,1 M.-%	C5	13.000	12.900	3	1,60

Abb. 2: Korngrößenverteilung einiger Hüttensandmehle

3.2 Versuchsdurchführung

Um eine labortechnisch beherrschbare Anzahl von Bindemittelkombinationen zu erzeugen, wurden statistische Methoden zur Versuchsplanung herangezogen. Der durch limitierende Faktoren aufgespannte Versuchsraum aus Portlandzement und Hüttensand bzw. Feinsthüttensand ist in Abb. 3 dargestellt.
Auf Grundlage der statistischen Versuchsplanung wurden insgesamt 45 Bindemittelzusammensetzungen hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit eingestellt. Dabei wurden das Erstarrungsverhalten, der Wasseranspruch sowie das Ausbreitmaß bestimmt. Die erforderlichen Menge Fließmittel wurde ermittelt und es wurde den Bindemittelzusammensetzungen Anhydrit als Sulfatträger zugefügt. Die Bindemittel wurden im Rahmen von Mörteluntersuchungen hinsichtlich ihrer relevanten Kenngrößen betrachtet. Dazu wurden die Druckfestigkeiten und Biegezugfestigkeiten nach 7 und 28 Tagen (DIN EN 196) sowie die Porosität (Hg-Druckporosemetrie) und der Gehalt an Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) gemessen.

Abb. 3: Eingrenzung des statistischen Versuchsraums im Dreistoffsystem

Es wurden diejenigen Bindemittelzusammensetzungen, die aufgrund der mörteltechnischen Untersuchungsergebnisse, aus verarbeitungstechnischer Sicht und im Hinblick auf ihren erhöhten Säurewiderstand Potential erkennen ließen, für die Säureprüfung ausgewählt. Aus insgesamt 15 Bindemittelzusammensetzungen wurden jeweils 7 Prismensätze (315 Prismen) hergestellt, um deren Säurewiderstand zu untersuchen. Die Zusammensetzungen unterschieden sich hinsichtlich ihrer w/z-Werte, der Anteile an Portlandzement, Hüttensand und Feinsthüttensand sowie in der Reaktivität der Hüttensande. Außerdem wurden Referenzmischungen aus CEM I und CEM III mit unterschiedlichem w/b-Wert hergestellt.

Die Säurewiderstandsprüfung erfolgte in einem Säureprüfstand bestehend aus mehreren Lagerbecken, die an einem Reservoir mit automatischer Titration angeschlossen sind. Als Medium wurde Schwefelsäure mit einem pH-Wert von 3,5 verwendet. Mittels der automatischen Titration konnte ein pH-statischer Versuch gefahren werden. Der pH-Wert betrug permanent 3,5 ± 0,05.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Bindemittel- und mörteltechnische Untersuchungen

Der Wasseranspruch für die Normsteife und die Erstarrungszeiten wurden nach DIN EN 196-3 bestimmt. Sowohl der Erstarrungsbeginn als auch das -ende wurde bei dem Hüttensand C geringfügig früher erreicht. Das Ausbreitmaß wurde nach DIN EN 1015-3 mit einem Zielausbreitmaß von 190 ± 10 mm eingestellt. Die erforderliche Zugabemenge des Fließmittels war abhängig vom w/b-Wert, während die Verwendung unterschiedlicher Hüttensande keine Auswirkungen hatten. Bei keiner Mischung konnte ein Entmischen des Mörtels festgestellt werden.

Die Biegezug- und Druckfestigkeiten waren primär von dem w/b-Wert abhängig und stiegen mit zunehmender Mahlfeinheit nur leicht an. Zwischen den Hüttensanden A und C waren nur marginale Unterschiede zu Gunsten des HS C zu erkennen. Dies ist bei der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung (Tab. 1) zunächst verwunderlich, jedoch durch den erhöhten TiO_2-Gehalt des Hüttensands C erklärbar. Die Biegezugfestigkeiten nach 7 Tagen betrugen bei einem w/b-Wert von 0,44 zwischen 9 N/mm² (bei einer mittleren spezifischen Oberfläche von ca. 4800 cm²/g) und über 12 N/mm² (bei einer spez. Oberfläche von 9200 cm²/g). Bei einem w/b-Wert von 0,30 lagen die Werte zwischen 12 und 17 N/mm². Die Druckfestigkeiten nach 7 Tagen betrugen bei einem w/b-Wert von 0,44 etwa 50 bis 80 N/mm², bei 0,30 zwischen 80 und 120 N/mm². Bis zu einem Alter von 28 Tagen stiegen diese weiter leicht an, so dass die Anforderungen an die Druckfestigkeit nach DIN EN 197-1, Tabelle 3, an die Festigkeitsklasse 52,5 nach 28 Tagen erfüllt wurden. Die Mörtel, welche mit einem niedrigen w/b-Wert von 0,30 hergestellt wurden, übertrafen die Anforderungen, die auf einem w/b-Wert von 0,50 beruhen, deutlich. Zwischen den Hüttensanden A und B konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Der Kapillarporenanteil hängt von dem w/b-Wert und der Mahlfeinheit ab. Sowohl bei einem niedrigen w/b-Wert als auch bei einer größeren Mahlfeinheit des Bindemittels nimmt der Anteil an Kapillarporen ab. Bei einem w/b-Wert von 0,44 betrug der Kapillarporenanteil bei einer spezifischen Oberfläche von etwa 5000 cm²/g ungefähr 9 Vol.-%, beim w/b-Wert von 0,30 etwa 6,5 Vol.-%. Bei einer spezifischen Oberfläche über 9000 cm²/g sank der Anteil auf 4,0 bzw. 3,5 Vol.-%.

Abb. 4: Kapillarporosität nach 28 Tagen in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche des Bindemittels

Der Calciumhydroxid-Gehalt ($Ca(OH)_2$) fiel im Alter von 28 Tagen mit 1,2 M.-% bis 2,5 M.-% gering aus. Mit sinkendem Anteil an Hüttensand stieg der Gehalt von $Ca(OH)_2$. Beim w/b-Wert 0,44 lag ein höherer $Ca(OH)_2$-Gehalt vor als bei w/b-Wert von 0,30. Das ist damit zu begründen, dass bei einem niedrigem w/b-Wert von 0,30 die Portlandzementklinkerphasen nicht vollständig hydratisieren und somit weniger $Ca(OH)_2$ gebildet wird. Die Hüttensande übten keinen differenzierten Einfluss auf den $Ca(OH)_2$-Gehalt aus. Es traten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Bindemittelzusammensetzungen mit Hüttensand A, B oder Hüttensand C auf.

4.2 Säurewiderstandsprüfungen an Mörtelproben

Die Bestimmung der Festigkeitskennwerte zeigte keine signifikanten Unterschiede zwischen der Säurelagerung und der Referenzlagerung. Zwar liegt die Biegezugfestigkeit der säuregelagerten Mörtel bei einigen Mischungen unter denen der wassergelagerten Mörtel, aber der Unterschied ist gering. Bei der Druckfestigkeit ergibt sich ein ähnliches Bild. Die Druckfestigkeiten der säuregelagerten Proben sind teilweise geringer, teilweise auf demselben Niveau wie die Druckfestigkeiten der wassergelagerten Probekörper. Insgesamt fallen die Unterschiede aber gering aus.

Die wesentlichen Ergebnisse der Säurewiderstandsuntersuchungen (Masseverlust und Schädigungstiefe) an den Mörtelprismen sind exemplarisch für die Mischungen 8 in Abb. 5 und Abb. 6 dargestellt.

Masseverlust [g]
16,00
14,00
12,00
10,00
8,00
6,00
4,00
2,00
0,00
28d
56d
91d
Einlagerungsdauer
8.1 w/b = 0,30
8.2 w/b = 0,30
Ref. 2.1 w/b = 0,30
8.3 w/b = 0,40
8.4 w/b = 0,40
8.5 w/b = 0,40
Ref. 2.2 w/b = 0,40

Abb. 5: Masseverlust der Mörtelprismen nach 91-tägiger Lagerung in H_2SO_4 (pH 3,5)

Von großer Bedeutung für den Masseverlust ist der w/b-Wert. Je niedriger der w/b-Wert ist, desto geringer ist der Masseverlust. Die Mischungen 8.2 und 8.5 unterscheiden sich außer im w/b-Wert in der Feinheit des Bindemittels. 8.2 ist mit einer spezifischen Oberfläche von unter 5000 cm²/g gröber als 8.5 mit über 7000 cm²/g, weist aber einen niedrigeren w/b-Wert (0,30 zu 0,40) auf. Während 8.2 nach 28 Tagen einen Masseverlust von etwa 1,9 % aufwies, verlor Mischung 8.5 fast 2,4 %.

Abb. 6: Schädigungstiefe der Mörtelprismen nach 91-tägiger Lagerung in H_2SO_4 (pH 3,5)

Die Ergebnisse für die Schädigungstiefen korrelieren mit den Ergebnissen für die Masseverluste. Auch hier zeigt sich, dass der w/b-Wert den größten Einfluss ausübt, während die Feinheit und die Reaktivität von untergeordneter Bedeutung sind. Die Schädigungstiefen wurden nach 28, 56 und 91 Tagen mittels Phenolphthaleinindikatorlösung unter dem Mikroskop bestimmt.
Nach der 91-tägigen Lagerung wurden von ausgewählten Mörteln Dünnschliffe angefertigt. Anhand dieser Dünnschliffe wurde die Schädigungsfront unter dem REM begutachtet (Abb. 7). Die Schädigungstiefen, die unter dem REM ermittelt werden, fallen in der Regel höher aus als die Schädigungstiefen, welche mittels des Indikators Phenolphthalein unter dem Mikroskop gemessen werden.

Abb. 7: REM-Aufnahme von Mischung 8.4 mit Schädigungstiefen

Anhand der energiedispersiven Elementanalyse (EDX) konnten die Schädigungstiefen durch die Elementzusammensetzung des Bindemittelsteins bestätigt werden. Durch schwefelsauren Angriff werden zunächst die Calciumverbindungen herausgelöst. Ist keine signifikante Änderung zwischen dem oberflächennahen Bereich und dem Kernbereich mehr auszumachen, ist die Schädigungsfront erreicht (Abb. 8)

Abb. 8: Elementverteilung der Bindemittelzusammensetzung 8.4 nach 91-tägiger Lagerung in H_2SO_4 (pH 3,5)

5. Ausblick

Die sich im Hinblick auf den Säurewiderstand positiv verhaltenen Bindemittelzusammensetzungen werden derzeit im Rahmen von Betonversuchen, unter Variation betontechnologischer Parameter, wie Bindemittelgehalt und w/b-Wert, weitergehend untersucht. Da die Bindemittelmatrix die für den Säurewiderstand maßgebende Komponente des Betons darstellt, sind durch deren Optimierung positive Ergebnisse zu erwarten.

6. Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 18949 N der Forschungsvereinigung VDEh-Gesellschaft zur Förderung der Eisenforschung mbH wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWI) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Hierfür sei ausdrücklich gedankt.

7. Literatur

[1] Grün, R.: *Einwirkung von Salzlösungen auf Zement und Beton*, Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der Hüttenzementindustrie Nr. 188, Berlin, 1938

[2] DIN EN 206-1:2004-10: Beton – Teil 1: *Festlegungen, Eigenschaften und Konformität*; Deutsche Fassung EN 206-1:2000/A1:2004

[3] Grün, R.: *Ursachen und Bekämpfung der Betonzerstörungen*, Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der Hüttenzementindustrie Nr. 104, Düsseldorf, 1930

[4] DIN 1045-2:2008-08: Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton — Teil 2: *Beton — Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität — Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1*

[5] Grün, R.: *Der Beton*, Berlin, 2. Auflage 1937

[6] Hecker, E.: *Verhalten von Beton bei Sulfat-, Chlorid- und Säureangriffen*, Zement-Kalk-Gips (1962) Nr. 12, S. 513-521

[7] Weber, R. et al.: *Hochofenzement*, 2. Auflage, Düsseldorf, 1998

[8] Rendchen, K.: *Hüttensandhaltiger Zement - Verkehrsbau, Wasserbau, Kanalisation*, Düsseldorf, 2002

[9] Smolczyk, H.-G.: *Die Hydratationsprodukte hüttensandreicher Zemente*, Zement-Kalk-Gips 18 (1965) Nr. 5, S. 238-246

[10] Romberg, H.: *Einfluß der Zementart auf die Porengrößenverteilung im Zementstein*, Tonindustriezeitung 95 (1971) Nr. 4, S. 105-115

[11] Romberg, H.: *Zementsteinporen und Betoneigenschaften*, Beton-Informationen 18 (1978) Nr. 5, S. 50-55

[12] Ehrenberg, A.: *Hüttensand - Ein leistungsfähiger Baustoff mit Tradition und Zukunft*, Beton-Informationen 46 (2006) Nr. 4, S. 35 – 63, Nr. 5, S. 67 – 95

[13] Ehrenberg, A. et al.: *Hüttensand - Reaktionspotential und Herstellung optimierter Zemente*, Cement International 6 (2008) Nr. 2, S. 90-96,Nr. 3, S. 82-92

[14] Schmidt, M., Bornemann, R., Bilgeri, P.: *Entwicklung optimierter hüttensandhaltiger Zemente für den Einsatz in der Betonwarenindustrie*, BWI – BetonWerk International, Heft 3, Juni 2005

[15] Bijen, J.: *Blast furnace slag cement*, s'Hertogenbosch, 1996

[16] Palm, S., Wolter, A.: *Determining and optimizing the void filling of dry particle systems*, Cement International 7 (2009) Nr. 1, S. 96-102

[17] Ehrenberg, A.: *Zur Optimierung der Korngrößenverteilung hüttensandhaltiger Zemente*, Dissertation TU Clausthal, Schriftenreihe der FEhS (2001) Heft 10

Höffgen, J. P., Haist, M., Malárics-Pfaff, V., Reschke, T., Fleischer, H., Müller, H. S., Dehn, F.

Shear-friction behavior of non-reinforced concrete joints at low normal stresses

1 Introduction

The German waterway infrastructure system consists of numerous hydraulic structures. Many of these have reached their designed end of service life and require an assessment of their remaining load carrying capacities.

One central aspect of this assessment process is the shear-friction behavior of non-reinforced concrete joints, where shear stresses arise from hydraulic and earth pressure. Many affected hydraulic structures consist of non-reinforced concrete or masonry, in which shear resistance results from the superposition of different mechanisms. Friction is activated when two planar surfaces slide against each other under normal stress, following Coulomb's law (Eq. 1), with the coefficient of friction μ as constant ratio between parallel and normal load. The coefficient μ can be illustrated as tangent of the total friction angle ϕ_0 [1].

$$\sigma_V = \sigma_N \cdot \mu = \sigma_N \cdot \tan(\phi_0) \qquad (1)$$

Rough shear planes exhibit a second shear resistance mechanism referred to as aggregate interlock when local asperities are fractured [2; 3]. Finally, the third mechanism, adhesion, results from chemical and physical bonds between both layers, which are either formed during the initial concreting process or may result from secondary processes, such as precipitation or carbonation [4].

Shear-friction behavior of solid materials can be analyzed through direct shear tests (Fig. 1). Specimens consist of a bottom and a top half, which are loaded symmetrically with forces normal (F_N) and parallel (F_V) to the shear plane, the latter of which induce shear displacements v. For rough or inclined shear planes, shear displacement leads to dilation w hindered by the applied normal stress. To ensure constant stress distributions in the shear plane, loading needs to be free of eccentricities [5–7].

Because shear resistance results from superimposing different load carrying mechanisms, analyzing the latter separately is difficult, yet mandatory. Through geometrical considerations, the total angle of friction ϕ_0 can be expressed as the sum of the basic angle of friction ϕ and shear plane inclination ι resulting in Equation 2 [8].

$$\sigma_V = \sigma_N \cdot \tan(\phi_0) = \sigma_N \cdot \tan(\phi + \iota) \qquad (2)$$

The friction angle ϕ depends on the material pairing and can be determined either on specimens without roughness or inclination (i. e. where $\iota = 0°$) [8] or by subtracting the slope of the dilation curve from the experimentally determined total angle of friction [9]. In the scope of the present research, both methods are used to determine angles of friction for different types of specimen. Unlike former analyses, the angle of friction is

calculated from intervals of stress and dilation curves instead of singular points by fitting Equation 3 to the corresponding measurement results.

$$\phi = \arctan\left(\frac{\sigma_V(v)}{\sigma_N(v)}\right) - \arctan\left(\frac{dw(v)}{dv}\right) \quad (3)$$

Fig. 1: General setup of direct shear tests with normal load F_N and shear force F_V (left); detail of the shear plane with normal stress σ_N and shear stress σ_V as well as respective displacements w and v (middle); local stresses $\sigma_{\iota N}$ and $\sigma_{\iota V}$ considering inclination ι

2 Experimental Program

2.1 Materials and Specimen Production

The experimental work of the present study consisted of two major parts: The goal of the first part was to establish a method for evaluating and superimposing different shear resistance mechanisms. Since aggregate distribution and local roughness in plain concrete are highly arbitrary, a fine mortar with a maximum aggregate size of 1 mm was developed. The w/c-ratio and sand content were varied in order to obtain a non-bleeding mortar with preferably high w/c-ratio and low sand content. Table 1 shows the resulting mix design and cube compressive strength.

Tab. 1: Mix designs used in the experimental analyses

		Fine mortar	Standard concrete
CEM I 32.5 R	[kg/m³]		310
CEM I 52.5 R	[kg/m³]	777	
Quartz sand 0 – 1 mm	[kg/m³]	1060	
Quartz sand 0 – 2 mm	[kg/m³]		702
Rhine gravel 2 – 8 mm	[kg/m³]		379
Rhine gravel 8 – 16 mm	[kg/m³]		806
Water	[kg/m³]	349	176
w/c-ratio	[-]	0.45	0.57
paste content	[vol.-%]	60	28
$f_{cm,cube,28d}$ [a]	[N/mm²]	56.6	42.8

[a] DIN EN 12390-3:2009-07

All shear test specimens for the first part of the experimental analysis were produced in cubic steel molds (a = 150 mm). Specimens for measuring friction under constant inclination (Fig. 2a) were cut into two halves after demolding. The inclination was varied at 0° ("horizontal") and 10° ("inclined"). Specimens with adhesion (Fig. 2b) were produced by placing halved cubes in cubic molds and adding fresh mortar, thus creating a mortar-to-mortar bond, which was held intact until the shear tests. Specimens for investigating adhesion and interlock (Fig. 2d) were treated similarly except for drilling cone shaped indentions into the surface before adding fresh mortar. A locally varying inclination (Fig. 2c) was realized by placing thin steel sheets with the intended geometry inside cubic molds and simultaneously filling both chambers with mortar. After curing at 20 °C and 95 % RH for seven days, the specimens were stored at 20 °C and 65 % RH until testing.

a) inclined b) adhesion c) var. incl. d) interlock e) smooth f) rough

Legend: adhesion; no adhesion

Fig. 2: Model geometries for analyzing friction and constant inclination (a), adhesion (b), varying inclination (c) and interlock (d) as well as arbitrary roughnesses with low (e) and pronounced (f) amplitude

The second part of the experimental analysis aimed at investigating the effect of shear joint roughness on the shear-friction behavior of concrete joints with arbitrary roughnesses. The concrete used in this part of the experimental analysis was a standard concrete with a cube compressive strength of $f_{cm,cube,28d}$ = 42.8 N/mm^2 and a maximum aggregate diameter of d_{max} = 16 mm. Table 1 displays the mix design of this concrete.

Two opposing kinds of shear plane preparation were investigated in this part. To realize a low but measurable roughness (Fig. 2e), beams with a height that corresponds to half of the molds' height were cast. The fresh surface of the halved beams was smoothed with a trowel. After curing for one week, these beams were refitted into their molds and a second layer of concrete was cast onto the smoothed surface. Contrary, to achieve a pronounced roughness (Fig. 2f), a second series of specimens were cast as monolithic beams. After demolding and curing, the beams were cut into smaller specimens and subsequently notched to a remaining shear plane surface area of 100 × 100 [mm²]. The notches were required for applying a splitting force through a specifically designed splitting apparatus. The specimens of the second part of the analysis were cured according to the first part.

2.2 Shear tests

Direct shear tests were carried out with a *Wille Geotechnik®* static rock shear testing system with a maximum shear force of 100 kN. It consists of a two-part steel frame, which ensures load distribution from the hydraulic jacks onto the specimens. The shear force parallel to the shear plane is applied to the bottom part, which is mounted on a sled. The top part of the steel frame is loaded with a normal force. The setup impedes all movement of the frame except for transversal displacement parallel to the direction of the respective load.

All shear tests were performed at a concrete age between 26 and 30 days. One day before the shear tests, the specimens were cast into quick-hardening high-strength plaster inside specialized aluminum molds, which ensured force-fit with the steel frame.

The first step of a shear test consisted of gradually applying the normal force in a predefined duration and keeping it constant during the shear test. Afterwards, the shear process started by applying a lateral displacement to the bottom part of the frame. During the shear tests, displacements and forces parallel and perpendicular to the shear plane were recorded. In the scope of the present research, the shear displacement rate was chosen to be $\dot{v}$ = 2 μm/s. In shear tests with high shear displacements, shear rates were raised to $\dot{v}$ = 8 μm/s after reaching a shear displacement of 2 mm. Initial normal stress was set to σ_n = 1.12 N/mm² in the second part of the analysis, and σ_n = 0.15 N/mm² in the first part. Additional tests with σ_n = 0.55 N/mm² and σ_n = 1.05 N/mm² were carried out on specimens with constantly inclined shear plane (Fig. 2a). Each parameter combination was tested on three specimens.

3 Results and Discussion

The shear test diagrams shown in this section follow the same style: Shear displacement is plotted on the horizontal axis. The vertical axes show the vertical dilation (right) as well as shear and normal stresses (left), calculated from the respective forces with regard to the decreasing shear plane area.

Figure 3 shows representative shear test results for different kinds of shear plane geometry. After a linear increase of shear stress in each test, a characteristic behavior depending on the specific geometry can be observed. In case of friction-only specimens with constant shear plane inclination (Fig. 3a), shear stress reaches a constant value while dilation shows a constant slope. For samples with adhesion (Fig. 3b), the shear stress reaches a peak value followed by a decline to a constant residual value. At peak stress, dilation shows its maximum slope. Afterwards, the slope declines gradually until reaching a residual constant inclination at the same shear displacement for which shear stress remains constant. Locally varying inclination (Fig. 3c) results in decreasing shear stress, which reaches its peak for small shear displacements, where inclination is highest. The behavior of specimens with adhesion and interlock (Fig. 3d) combines the behavior of specimens with adhesion or varying inclination only.

The first step of the analysis was to calculate angles of friction ϕ from the measured curves of shear stress $\sigma_V(v)$ and dilation w(v) using Equation 3. Figure 4 compares shear stress curves calculated using Equation 2 with the previously calculated values of ϕ to measured values of the same specimens from Figure 3. The diagrams show a general good applicability for friction under constant or varying inclination. Adhesion and interlock, however, are not sufficiently represented by the model. Both mechanisms have a dilative part, which results in an increased inclination at peak shear stress. Yet the model does not include energy dissipation through cracking, which occurs when adhesion and interlock are fractured.

The average angle of friction calculated from the different types of specimen with smooth surfaces (Fig. 1a – Fig.1c) was calculated as ϕ = 37.6° with a coefficient of variation of c_v = 7.6 %. Specimens with interlock exhibit a higher angle of friction (ϕ = 43.0°, c_v = 4.5 %).

a) Friction and constant inclination

b) Friction and adhesion

c) Friction and locally varying inclination

d) Friction, interlock and adhesion

Fig. 3: Shear test results from mortar specimens with regular shear planes

Compared to these results, values for the angle of friction found in literature are lower: Walraven et al. observed an angle of friction of $\phi = 22°$ [2] while Wong et al. reported $\phi = 27°$ [9]. For a thorough analysis of this divergence, test parameters need to be examined. Walraven et al. conducted shear tests under constant normal stiffness with constant crack opening, which yielded higher normal stresses than observed in the present study. Wong et al. allowed dilation, but performed tests under higher normal stresses than applied in the present study.

Figure 5 shows a significant influence of normal stress on the friction angle of specimens with constant inclination. By increasing the normal stress from 0.15 N/mm² to 1.05 N/mm², the average angle of friction calculated from Equation 3 decreases to $\phi = 33.8°$, which implies a deviation from Coulomb's law of friction (Eq. 1). This effect has also been observed in rock mechanics, where the angle of friction decreases with increasing normal stress [8]. However, because of the limited extent of the current study, further experimental analyses to verify this observation seem necessary.

The shear-friction of concrete joints with arbitrary roughness was analyzed based on the first part of the experimental program. The behavior combines the aforementioned mechanisms. Figure 6 demonstrates representative shear test results for monolithic concrete (left) and concrete with smooth shear joints (right). Both diagrams show a similar behavior: Peak shear stress is reached at small displacements, followed by a decline to a residual shear stress. Cracked concrete exhibits a significantly higher shear resistance than smooth joints and a slower decline to the residual shear stress. For both types of specimen, dilation increases throughout the shear tests. In most shear tests

within the scope of the present research, dilation did not reach a maximum, but its slope continued to decline.

a) Friction and constant inclination, ϕ = 39.1°

b) Friction and adhesion, ϕ = 42.3°

c) Friction and varying inclination, ϕ = 38.0°

d) Friction, interlock and adhesion, ϕ = 40.4°

Fig. 4: Comparison of shear stresses obtained from measurements with stresses calculated from Equation 2 after determining the respective angles of friction ϕ from Equation 3

Fig. 5: Calculated friction angles ϕ for specimens with constant inclination (horizontal: ι = 0°, inclined: ι = 10°) under varying normal stress

a) Shear-friction behavior of cracked monolithic concrete

b) Comparison of measured and calculated shear stresses for cracked concrete, ϕ = 39.5°

c) Shear-friction behavior of concrete with a smooth shear joint

d) Comparison of measured and calculated shear stresses for cracked smooth joints, ϕ = 36.0°

Fig. 6: Left column: shear test results from a cracked monolithic concrete specimen (top) and a specimen with a cracked smooth shear joint (bottom); right column: respective comparisons of shear stresses from measurements with stresses calculated from Equation 2

Equation 3 yields similar results for the angle of friction of concrete joints with arbitrary roughness compared to regular joints with constant inclination at similar normal stresses. Average values are ϕ = 38.9° for cracked concrete and ϕ = 36.1° for smooth joints with coefficients of variation being c_v = 4.1 % and c_v = 1.1 %, respectively.

Figure 6 compares measured shear stress curves to curves calculated from Equation 2 by using the angles of friction obtained from Equation 3. The curves show a good overall resemblance, especially for high shear displacements. However, Equation 3 fails to reproduce peak shear stresses. For both kinds of arbitrary shear plane geometry, aggregate interlock in varying magnitude is responsible for the value of peak shear stress. Thus, the results for shear planes with arbitrary roughness mirror the results obtained for shear planes with regular surfaces.

4 Conclusions

The evaluation method for shear-friction behavior of concrete presented in this paper shows good results for modelling the residual shear stress of concrete joints with different roughnesses. Yet some mechanisms of shear resistance like adhesion and aggregate

interlock, which contribute to the peak shear stress, cannot be modelled with the presented method. Thus, additional investigations are required. An altogether different approach like the Tooth Model [3] may be necessary. However, because hydraulic structures are exposed to long-term durability loads, shear joints tend to weather. Therefore, adhesion and aggregate interlock often do not contribute to shear resistance, leaving friction and inclination expressed through their respective angles as reliable shear resistance parameters. Surface roughness has a major impact on shear resistance, resulting in dilation and thus inclination. Subsequently, by predicting dilation through suitable surface roughness characterization methods, residual shear stresses can be calculated.

Literature

[1] Birkeland, P. W., Birkeland, H. W.: Connections in Precast Concrete Construction. Journal of the American Concrete Institute 63 (1966), S. 345–368.

[2] Walraven, J. C., Reinhardt, H.-W.: Theory and experiments on the mechanical behaviour of cracks in plain and reinforced concrete subjected to shear loading: Heron 1981.

[3] Nissen, I.: Rissverzahnung des Betons – Gegenseitige Rissuferverschiebungen und übertragene Kräfte. Dissertation, TU München 1987. *(in German)*

[4] Lenz, P.: Beton-Beton-Verbund. Potenziale für Schubfugen. Dissertation, TU München 2012. *(in German)*

[5] Reinecke, R.: Haftverbund und Rissverzahnung in unbewehrten Betonschubfugen. Dissertation, TU München 2004. *(in German)*

[6] Randl, N.: Untersuchungen zur Kraftübertragung zwischen Alt- und Neubeton bei unterschiedlichen Fugenrauhigkeiten. Dissertation, Universität Innsbruck 1997. *(in German)*

[7] Kelen, N.: Versuche zur Bestimmung des tangentialen Sohlwiderstandes. Berlin 1933. *(in German)*

[8] Barton, N.: Shear strength criteria for rock, rock joints, rockfill and rock masses. Problems and some solutions. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering 5 (2013), S. 249–261.

[9] Wong, R. C. K., Ma, S. K. Y., Wong, R. H. C., Chau, K. T.: Shear strength components of concrete under direct shearing. Cement and Concrete Research 37 (2007), S. 1248–1256.

Acknowledgements

The presented study is part of a research cooperation between the Federal Waterways Engineering and Research Institute (BAW) and the Karlsruhe Institute of Technology (KIT). Shear tests were conducted at the BAW.
The authors thank Mark Galiazzo, B.Sc, for his valuable contribution to this study.

Contact

Jan P. Höffgen, M.Sc.
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Massivbau und Baustofftechnologie (IMB)
E-mail: hoeffgen@kit.edu
Phone: +49 721 608 42688

Kränkel, T.; Hermerschmidt, W.; Albert, A.; Maier, L.; Hansmann, B.; Gehlen, C., Müller, C.

Entwicklung von Fließgrenze und Viskosität Leichtverarbeitbarer Betone während der Verdichtung – Einfluss auf das Entlüftungs- und Sedimentationsverhalten

1. Einleitung

Um innerhalb kurzer Bauzeiten dauerhafte Betonbauwerke mit hoher Ausführungsqualität herzustellen, werden gesteigerte Anforderungen an die Frisch- und Festbetoneigenschaften gestellt. Hinsichtlich der Festbetoneigenschaften liegt der Fokus dabei vor allem auf einer Erhöhung der Festigkeit und Dauerhaftigkeit, während bei den Frischbetoneigenschaften vor allem eine gute Verarbeitbarkeit im Vordergrund steht.
Aus diesem Grund werden oft Leichtverarbeitbare Betone (LVB) eingesetzt [1]. Durch deren hohe Fließfähigkeit können zeitaufwändige Prozesse, wie das Verteilen des Betons in der Schalung und das Verdichten sowie das Nachbearbeiten der Betonoberfläche nach dem Einbau auf ein Minimum reduziert werden [2]. Die Betone müssen hierfür so eingestellt werden, dass bereits eine geringe Verdichtungsarbeit zur Entlüftung der Betone führt [3]. So kann im Vergleich zu herkömmlichen Rüttelbetonen neben der Zeit zum Betoneinbau (geringer Verteil- und Verdichtungsaufwand) auch das Risiko von Verdichtungsfehlern oder Entmischungserscheinungen des Frischbetons reduziert werden.
Dies setzt jedoch voraus, dass die LVB auf der Baustelle bedarfsgerecht verdichtet werden. Bei einer ungeplanten Unterverdichtung wird kein ausreichendes Entlüften erreicht, Lunker und Kiesnester sind die Folgen [4,5]. Überverdichtung kann zum Bluten oder zur Sedimentation der groben Gesteinskörnung führen [6-10]. Beides kann die Qualität, die Festigkeits-, Verformungs- und Dauerhaftigkeitseigenschaften des Festbetons beeinträchtigen. Grundvoraussetzung für die sichere Anwendung von LVB ist somit die Kenntnis der zur Entlüftung notwenigen Verdichtungsarbeit, in Abhängigkeit der Verarbeitungseigenschaften des Betons. Für die richtige Wahl der notwendigen Verdichtungsarbeit von LVB liegen bislang jedoch keine ausreichenden objektiven Bewertungskriterien vor. Lediglich die Frischbetonkonsistenz wird nach [11, 12] bei der Wahl der Verdichtungsarbeit berücksichtigt. Gänzlich unberücksichtigt bleibt allerdings die durch die stoffliche Zusammensetzung bedingte Zähigkeit des Frischbetons. Gerade diese spielt jedoch während des Verdichtungsvorgangs sowohl hinsichtlich des Entlüftungs- als auch des Sedimentationsverhaltens eine entscheidende Rolle [13,14].

2. Zielsetzung

In dem Beitrag werden die Zusammenhänge zwischen den Verarbeitungseigenschaften von LVB und deren Entlüftungs- sowie Sedimentationsverhalten dargestellt. Dabei werden die Verarbeitungseigenschaften durch die rheologischen Kenngrößen dynamische Fließgrenze τ_{0D} (Konsistenz) und plastische Viskosität μ (Zähigkeit) abgebildet. Neben Untersuchungen ohne externen Verdichtungseinfluss war es dabei auch das Ziel, die Entwicklung von Fließgrenze τ_{0D} und Viskosität μ der LVB während der Verdichtung zu quantifizieren und diese mit den phänomenologischen Effekten des Entlüftens und der Grobkornsedimentation in Zusammenhang zu bringen. Die Untersuchungen sollen so die Basis für die

Erarbeitung objektiver Empfehlungen zur bedarfsgerechten Verdichtung der LVB liefern. Dies gewährleistet eine ausreichende Entlüftung der LVB und verhindert eine durch Überverdichtung verursachte Grobkornsedimentation, was die zielsichere Herstellung von Bauteilen und -werken mit gesteigerten Anforderungen an die Ästhetik und Dauerhaftigkeit innerhalb kurzer Bauzeiten erleichtert.

3. Ausgangsstoffe und Rezepturen

Zur Herstellung der LVB kamen Portlandzement CEM I 42,5 N (sd), Steinkohlenflugasche, Natursand 0/4 mm und Kies 4/16 mm sowie ein Fließmittel auf PCE-Basis zum Einsatz. Tab.1 stellt die stoffliche Zusammensetzung der LVB dar. Es wurden drei Betone Z^0, Z^-, Z^+ mit unterschiedlichen äquivalenten Wasserzementwerten w/z_{eq} bei gleichem Leimvolumen, gleicher Bindemittelzusammensetzung (Zement/Flugasche-Verhältnis) und gleicher Sieblinie der Gesteinskörnung (A/B 16) hergestellt.
Durch die Variation des äquivalenten Wasserzementwertes w/z_{eq} bei konstanter Konsistenz (konst. Ausbreitmaß a = 63±1 cm und damit auch annähernd konst. dyn. Fließgrenze) wurde die relative Feststoffkonzentration der LVB gezielt variiert. So konnte der für die „innere Reibung" der Partikel untereinander maßgeblich verantwortliche Partikelabstand und damit die Zähigkeit (Z) sowie letztlich die plastische Viskosität μ der Mischungen gezielt verändert und folglich deren alleiniger Einfluss auf das Entlüftungs- und Sedimentationsverhalten der Betone quantifiziert werden. Die LVB besaßen eine abnehmende Zähigkeit und damit auch sinkende Viskosität mit steigendem w/z_{eq}.
In einem weiteren Schritt wurden mithilfe einer angepassten Fließmitteldosierung gezielt die Konsistenz (Ausbreitmaß) und damit die dyn. Fließgrenze τ_{0D} der LVB Z^0 (mittlere Zähigkeit) variiert, um auch den Einfluss von τ_{0D} auf das Entlüftungs- und Sedimentationsverhalten gesondert bestimmen zu können. Es wurde der für LVB praxisübliche Konsistenzbereich (F5 – F6) mit Ausbreitmaßen von a = 56±1 cm (K^-), 63±1 cm (K^0) und 69±1 cm (K^+) analysiert.

Tab.1: Betonrezepturen

	Z^0	Z^+	Z^-
Zement [kg/m³]	320	394	240
Flugasche [kg/m³]	90	111	67,5
w/z_{eq}^*	0,46	0,30	0,75
Leimvolumen [l/m³]		320	
Gesteinskörnung		Sieblinie A/B 16	
Fließmittel		Dosierung entsprechend der festgelegten Zielkonsistenz	

* Anrechnung der Flugasche mit einem k-Wert von 0,4

4. Experimentelle Untersuchungen

4.1 Betonherstellung

Zur Herstellung der Betone wurde zunächst die Gesteinskörnung, der Zement und die Flugasche im Mischbehälter eines Laborzwangsmischers eingefüllt und für 30 s homogenisiert. Anschließend wurde der Nassmischvorgang gestartet, Anmachwasser und Fließmittel innerhalb von 30 s zugegeben (0,0 – 0,5 min) und die Mischung für weitere 90 s gemischt (0,5 – 2,0 min). Nach einer Ruheperiode von 11 min Dauer (2,0 – 13,0 min) wurden die Betone nochmals für 30 s (13,0 – 13,5 min) aufgemischt. Nach Beendigung des Mischvorgangs wurde das Ausbreitmaß bestimmt (13,5 – 18,5 min). Anschließend wurden die Betone erneut für 30 s aufgemischt, um einen Strukturbruch für die folgenden Untersuchungen zu erzeugen (18,5 – 19,0 min).

4.2 Verdichtungsszenarien

Ziel des Betrags ist es, den Einfluss der Verdichtung von LVB auf die Entwicklung von deren Fließgrenze τ_{0D} und Viskosität μ zu beschreiben und diese mit dem sich daraus ergebenden Entlüftungs- und Sedimentationsverhalten in Zusammenhang zu bringen.
Um die im Labor gewonnenen Ergebnisse anschließend auch für den Einbau von LVB auf der Baustelle nutzbar zu machen, wurden zunächst vergleichende Untersuchungen durchgeführt, wie das auf der Baustelle für LVB übliche Verdichten durch Rakeln, Stochern und Innenvibratoren mit der im Labor gängigen Rütteltischverdichtung nachgestellt werden kann. Es konnte gezeigt werden, dass die Praxismethoden in das Labor übertragbar sind, wenn die in den Beton eingebrachte Energie (geleistete Verdichtungsarbeit *W*) der verschiedenen Verdichtungsvarianten einen vergleichbaren Betrag aufweist.
In dem Beitrag wird im Folgenden nur auf die Laboruntersuchungen mittels Rütteltischverdichtung eingegangen. Dessen Verdichtungsarbeit kann unter der Annahme einer harmonischen Sinusschwingung nach [15,16] nach Formel 1 ermittelt werden.

$$W = F \times s \times f \times t \qquad \text{Formel 1}$$

Mit *F* [N] als Zentrifugalkraft, welche der Rütteltisch durch seine Außenrüttler mit Unwuchterregern generiert; *s* [m] als Schwingungsbreite des Tisches; *f* [Hz] als Frequenz der Schwingung sowie *t* [s] als Verdichtungsdauer.
Für das weitere Versuchsprogramm wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Verdichtungsszenarien definiert. Durch eine gezielte Variation der Verdichtungsfrequenz und -dauer reichen diese von einer sehr geringen Verdichtung, wie sie bspw. durch Rakeln flächiger Bauteile oder Stochern vertikaler Bauteile in den Beton eingebracht werden (Varianten A und B), bis hin zu einer für LVB sehr intensiven Verdichtung mit Innenrüttlern, um in den Untersuchungen gezielt eine Überverdichtung und damit Grobkornsedimentation zu erwirken (Varianten F und G).

Tab.2: Verdichtungsszenarien

	A	B	C	D	E	F	G
Verdichtungsfrequenz *f* [Hz]	12,5	25	25	25	25	25	37,5
Verdichtungsdauer *t* [s]	79	20	30	79	90	120	79
Verdichtungsarbeit *W* [J]	300	600	910	2.400	2.730	3.640	8.090
Rotationsrheometrie	X	-	-	X	-	-	X
Entlüftungsversuche	X	-	X	X	-	X	X
Sedimentationsversuche	X	X	X	X	X	X	X

4.3 Versuchsprogramme

Rotationsrheometrie

Die Bestimmung der dynamischen Fließgrenze τ_{0D} und der plastischen Viskosität μ erfolgten 19 Minuten nach der Wasserzugabe mit einem Betonrheometer mit einer 4-flügeligen Vane-Messzelle nach [17]. Um Messungen auch während der Verdichtung durchführen zu können, wurde dieses Rheometer modifiziert, sodass einerseits der Rheometertopf auf einem Rütteltisch starr befestigt und anschließend der darin befindliche Beton verdichtet werden konnte, während die Messzelle, von der Schwingung des Rütteltisches entkoppelt, das Rotationsmoment zur Berechnung von τ_{0D} und μ aufzeichnete.
Zunächst wurden τ_{0D} und μ ohne externe Verdichtung ermittelt. Dazu wurden die LVB in den Rheometertopf eingefüllt (19,0 – 20,0 min) und anschließend ein geschwindigkeitsgesteuertes Stufenprofil gestartet. Innerhalb dieses Profils wurden die Betone zunächst für 15 s mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 0,5 U/s beaufschlagt, um

deren Ruhestruktur auf ein Minimum zu reduzieren (20,0 – 20,25 min). Anschließend wurde die Rotationsgeschwindigkeit in 8 Stufen mit einer Dauer von je 8 s von 10 U/s auf 0,03 U/s reduziert (20,25 – 21,32) min. Die τ_{0D} und μ wurden unter Annahme binghamschen Verhaltens gemäß [15] ermittelt.
23 Minuten nach der Wasserzugabe wurde der Beton nochmals für 30 s im Laborzwangsmischer aufgemischt (23,0 – 23,5 min), erneut in den auf dem Rütteltisch befestigten Rheometertopf gefüllt (23,5 – 24,5 min). Anschließend wurden der Rütteltisch mit einem der in Tab. 2 beschriebenen Szenarien A, D bzw. G (sukzessive Steigerung der Frequenz und damit in den LVB eingebrachter Verdichtungsarbeit bei konstanter Verdichtungsdauer zur Durchführung der rheologischen Messung) sowie das Rheometer mit dem bereits beschriebenen Stufenprofil zur Bestimmung von τ_{0D} und μ während der Verdichtung gestartet.

Entlüftungsversuche
Für die Bestimmung des Luftgehalts (LP) wurden 19 min nach der Wasserzugabe jeweils drei Luftporentöpfe einlagig mit dem LVB gefüllt (19,0 – 22,0 min). Anschließend wurde an einem der Luftporentöpfe der Luftgehalt des LVB in Anlehnung an DIN EN 12350-7, jedoch ohne externe Verdichtung bestimmt (22,0 – 25,0 min). Die verbliebenen zwei Luftporentöpfe wurden nacheinander fest mit dem Rütteltisch verbunden, nach jeweils einem der in Tab. 2 dargestellten Szenarien A, C, D, F oder G (sukzessive Steigerung der Verdichtungsarbeit durch Erhöhung Verdichtungsfrequenz bzw. -dauer) verdichtet und anschließend wurde der Luftgehalt nach DIN EN 12350-7 bestimmt (25,0 – 35,0 min).

Sedimentationsversuche
Um die Grobkornsedimentation der LVB zu quantifizieren, wurden die üblicherweise für Selbstverdichtenden Beton (SVB) verwendeten Zylinder-Sedimentationsversuche durchgeführt. Dazu wurden 19 min nach der Wasserzugabe jeweils drei dreiteilige Zylinder mit dem LVB gefüllt (19,0 – 23,0 min). Anschließend wurde an einem der Zylinder nach einer Ruhezeit von 30 min die Grobkornabweichung vom Probenmittel $\Delta m_{8/16}$ gemäß DAfStb-Richtlinie „Selbstverdichtender Beton" ohne externe Verdichtung durch Auswaschen, Trocknen und anschließendes Wägen der groben Gesteinskörnung (> 8 mm) der drei Zylindersegmente bestimmt. Die verbliebenen zwei Zylinder wurden direkt nach dem Füllen nacheinander fest mit dem Rütteltisch verbunden, nach jeweils einem der in Tab. 2 dargestellten Szenarien A - G (sukzessive Steigerung der Verdichtungsarbeit durch Erhöhung Verdichtungsfrequenz bzw. -dauer) verdichtet und nach einer Ruhezeit von 30 min wiederum die Grobkornabweichung $\Delta m_{8/16}$ bestimmt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Frischbetoneigenschaften ohne externen Verdichtungseinfluss
In Tabelle 3 sind die Frischbetoneigenschaften der untersuchten LVB ohne externen Verdichtungseinfluss dargestellt. Die angegeben Werte entsprechen dem Mittelwert aus Einzelmessungen an wenigstens drei separat hergestellten Betonmischungen.
Alle LVB im Konsistenzbereich K^0 (a = 63±1 cm) wiesen erwartungsgemäß vergleichbare dynamische Fließgrenzen von τ_{0D} = 42±2 Pa auf. Die plastische Viskosität dieser Betone konnte, bedingt durch die Variation des w/z_{eq}, von μ = 22 Pas ($K^{0/}Z^-$) über μ = 55 Pas ($K^{0/}Z^0$) bis zu μ = 515 Pas ($K^{0/}Z^+$) gesteigert werden. Die Viskosität der LVB beeinflusst direkt das Entlüftungsverhalten. Während der niederviskose $K^{0/}Z^-$ ohne externen Verdichtungseinfluss einen LP-Gehalt von lediglich LP = 1,1 % besitzt, liegt $K^{0/}Z^0$ bereits bei 2,0 %. Der hochviskose $K^{0/}Z^+$ weist ohne externe Verdichtung mit LP = 3,4 % den höchsten LP-Gehalt auf. Alle drei LVB waren ohne externe

Verdichtung sedimentationsstabil, wie man an den geringen Werten der Grobkornabweichung $\Delta m_{8/16}$ im Zylinder-Sedimentationsversuch von max. 6 % erkennen kann.

Tab.3: Ergebnisse der Frischbetonuntersuchungen ohne externen Verdichtungseinfluss

	K^-/Z^0	K^0/Z^0	K^+/Z^0	K^0/Z^+	K^0/Z^-
Ausbreitmaß [cm]	57,0	64,0	68,0	62,5	63,0
Fließgrenze τ_{0D} [Pa]	104	40	22	44	44
pl. Viskosität μ [Pas]	52	55	47	515	22
LP-Gehalt *LP* [%]	3,0	2,0	1,9	3,4	1,1
Grobkornabweichung $\Delta m_{8/16}$ [%]	6	6	7	3	5

Die rheologischen Untersuchungen mit dem mittelviskosen Z^0 ergaben mit steigender Konsistenz (zunehmendes Ausbreitmaß) sinkende Fließgrenzen von 104 Pa ($K^{0/}Z^-$) über 40 Pa ($K^{0/}Z^0$) bis zu 22 Pa ($K^{0/}Z^+$). Die Viskosität der LVB blieb demgegenüber erwartungsgemäß bei einem näherungsweise konstanten Wert von μ = 51±4 Pa. Die Untersuchungen zum Entlüftungsverhalten ergaben leicht abnehmende LP-Gehalte bei steigendem Ausbreitmaß (und damit sinkender Fließgrenze), Abb. 1. Zusätzlich zum Z^0 wurden die Untersuchungen zum Entlüftungsverhalten in Abhängigkeit der Konsistenz auch mit Z^- und Z^+ durchgeführt, Abb. 1. Während Z^+ auch dem Trend sinkender LP-Gehalte mit steigender Konsistenz folgte, erwies sich der niederviskose Z^- im gesamten untersuchten Konsistenzbereich mit einem LP-Gehalt von rd. 1,0 % als ausreichend entlüftet. Es wurden daher keine Untersuchungen zum Entlüftungsverhalten des Z^- mit Verdichtung durchgeführt. Allen drei LVB ist gemein, dass diese im Konsistenzbereich K^+ (a = 69±1 cm) bereits ohne externe Verdichtungseinwirkung ausreichend entlüfteten. Hinsichtlich des Sedimentationsverhaltens sind die LVB Z^0 im gesamten untersuchten Konsistenzbereich mit einer Grobkornabweichung $\Delta m_{8/16}$ im Zylinder-Sedimentationsversuch von max. 7 % als stabil zu bewerten, siehe Tab. 3.

Abb. 1: Entlüftungsverhalten der LVB Z^-, Z^0 und Z^+ in Abhängigkeit der Konsistenz ohne Verdichtung

5.2 Frischbetoneigenschaften unter Verdichtungseinwirkung

In Abbildung 2 sind die Entwicklung der dynamischen Fließgrenze τ_{0D} (links) und der plastischen Viskosität μ (rechts) der untersuchten LVB im Konsistenzbereich K^0 unter Verdichtungseinwirkung dargestellt. Die Werte entsprechen wiederum dem Mittelwert aus Einzelmessungen an wenigstens drei separat hergestellten Betonmischungen.

Es wird deutlich, dass sich unter dem Verdichtungseinfluss sowohl die Fließgrenze τ_{0D} als auch die Viskosität μ der LVB reduzieren. Mit zunehmender Zähigkeit der LVB reichen dabei bereits geringe Beträge der in den Beton eingebrachten Verdichtungsarbeit *W*, um τ_{0D} maßgeblich zu reduzieren. So genügt bei dem hochviskosen Z^+ bereits ein Arbeitsbetrag von $W \approx 300$ J, um die Fließgrenze bis auf $\tau_{0D} \approx 5$ Pa abzusenken, während es bei dem niederviskosen Z^- lediglich zu einem marginalen Rückgang kam, Abb. 2 (links). Es kann also konstatiert werden, dass der Rückgang der Fließgrenze unter Verdichtungseinfluss an die Zähigkeit und damit Viskosität der

LVB (ohne Verdichtungseinfluss) gekoppelt ist. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten kann in der Erhöhung der rel. Feststoffkonzentration der Betone mit zunehmender Zähigkeit (sowie Viskosität) und in der damit verbundenen Reduktion des mittleren Partikelabstandes der Feststoffe untereinander gefunden werden. Werden die Partikel während der Verdichtung in Schwingung versetzt, kommt es zu Relativbewegungen und damit zur Scherung zwischen ihnen. Dies kann wiederum einen Bruch der zuvor ungestörten Struktur zu Folge haben, welcher umso stärker auftritt, je dichter die Partikel gepackt sind (je höher also die rel. Feststoffkonzentration und damit auch die Zähigkeit bzw. Viskosität der LVB ist).
Das Einbringen von Verdichtungsarbeit W führte zur Reduktion der Viskosität μ aller untersuchten LVB um $\Delta\mu \approx$ 30 – 50 %, siehe Abb. 2 (rechts). Auffällig war dabei insbesondere, dass bereits ein geringer Arbeitsbetrag von $W \approx$ 300 J genügte, um die Viskosität der LVB auf ein Maß zu senken, welches anschließend auch mit zunehmender zugeführter Verdichtungsarbeit annähernd konstant erhalten blieb. Es ist somit anzunehmen, dass die Viskosität der LVB unter Verdichtungseinwirkung annähernd unabhängig von der Höhe der Verdichtungseinwirkung selbst ist, solange die Partikel in Schwingung versetzt bleiben und somit die bereits beschriebenen Relativbewegungen zueinander (Scherung zwischen den Partikeln) vollführen. Die Relativbewegung der Partikel untereinander führt dabei zu sog. „inneren Reibung" und damit zur Viskosität der LVB. Da sich die rel. Feststoffkonzentration der LVB und so der mittlere Partikelabstand während der Verdichtung nicht ändern, bleibt die Reihung der LVB hinsichtlich deren Viskosität ohne Verdichtungseinwirkung folglich auch während der Verdichtung erhalten.

Abb. 2: Entwicklung von dynamischer Fließgrenze (links) und plastischer Viskosität (rechts) der Betone Z^-, Z^0 und Z^+ mit Konsistenz K^0 in Abhängigkeit der zugeführten Verdichtungsarbeit

Die Untersuchungen zur Entwicklung der Fließgrenze τ_{0D} und Viskosität μ des LVB Z^0 in Abhängigkeit der Konsistenz (K^-, K^0, K^+) unter Verdichtungseinwirkung ergaben zu dem in Abb. 2 dargestellten Verhalten von K^0/Z^0 vergleichbare Ergebnisse. Die gesteigerte Fließgrenze ohne Verdichtung im Konsistenzbereich K^- (vgl. Tab. 3, K^-/Z^0) reduzierte sich mit zunehmender eingebrachter Verdichtungsarbeit wie bei K^0/Z^0 (siehe Abb. 2) stetig, mit degressiver Tendenz. Ebenso verhielt es sich für K^+/Z^0. Eine Steigerung der Verdichtungsarbeit führte zur Reduktion der Fließgrenze.
Die Entwicklung der Viskosität des Z^0 unter Verdichtungseinfluss zeigte sich als weitestgehend unabhängig von der untersuchten Konsistenzklasse. So kann das in Abb. 2 (rechts) dargestellten Verhalten für K^0/Z^0 stellvertretend auch für K^-/Z^0 sowie K^+/Z^0 angenommen werden.

Die Ausführungen zur Entwicklung von Fließgrenze und Viskosität von LVB unter Verdichtungseinfluss zusammengefasst, bleibt anzumerken, dass bislang nur eine begrenzte Anzahl an Untersuchungen durchgeführt wurde. Weitere Untersuchungen zur Klärung der ursächlichen Mechanismen der Reduktion von Fließgrenze und Viskosität unter Verdichtungseinwirkung werden derzeit durchgeführt.
In Abb. 3 sind die Ergebnisse der Versuche zum Entlüftungsverhalten (links) sowie zum Sedimentationsverhalten (rechts) der LVB unter Verdichtungseinwirkung dargestellt. Zu sehen sind die, auf die in Tab. 3 aufgeführten LP-Gehalte ohne externe Verdichtung bezogenen, relativen LP-Gehalte der Betone K^0/Z^0 sowie K^0/Z^+ (Abb 3, links). Wie bereits beschrieben, wurden für den niederviskosen K^0/Z^- keine Entlüftungsversuche mit Verdichtung durchgeführt, da dieser bereits ohne externe Verdichtung ausreichend entlüftete. Sowohl für K^0/Z^0 als auch für K^0/Z^+ reduzierten die die LP-Gehalte mit zunehmender geleisteter Verdichtungsarbeit, die Entlüftung war jedoch für K^0/Z^0 signifikant stärker ausgeprägt. Für K^0/Z^+ konnte trotz der für LVB unüblich hohen Verdichtung (vergleichbar mit dem Einsatz v. Innenrüttlern) von $W \approx 8.090$ J (vgl. Tab. 2, Verdichtung G) keine ausreichende Entlüftung erreicht werden. Visuell war während der Versuche jedoch auffällig, dass sich der hochviskose Beton während der Verdichtung im Luftporentopf im Ganzen eher „walzenartig" horizontal rotierend bewegte, statt zu entlüften. Derzeit werden Untersuchungen durchgeführt, den hochviskosen Z^+ durch Zufuhr einer sehr niederfrequenten Schwingung ($f \approx 5$ Hz) bei erhöhter Verdichtungsdauer zur Entlüftung zu führen, da bei dieser Art der Verdichtung keine solche Rotationsbewegungen festgestellt wurde. Erste Ergebnisse zeigen, dass dieses Procedere zielführend ist, der Beton kann zur ausreichenden Entlüftung geführt werden.

Abb. 3: Entlüftungsverhalten der LVB Z^0 und Z^+ (links) sowie Sedimentationsverhalten der LVB Z^-, Z^+ und Z^+ (rechts) mit Konsistenz K^0 in Abhängigkeit der zugeführten Verdichtungsarbeit

Abb. 3 (rechts) stellt die im Zylinder-Sedimentationsversuch bestimmte maximale Grobkornabweichung $\Delta m_{8/16}$ vom Probenmittel als Maß für die Sedimentation von Z^-, Z^0 sowie Z^+ im Konsistenzbereich K^0 in Abhängigkeit der verrichteten Verdichtungsarbeit W dar. Steigende Werte beschreiben dabei eine zunehmende Grobkornsedimentation. Es wird ersichtlich, dass der niederviskose Z^- bereits bei einer geringen Verdichtung, wie sie auf der Baustelle durch Rakeln oder Stochern in den Beton eingebracht würde (vgl. Tab. 2, Szenario A und B), signifikant sedimentiert. Mit zunehmender Viskosität der LVB wirkt sich die Zufuhr von Verdichtungsenergie immer weniger aus. Bei dem hochviskosen Z^+ führte auch die intensive Verdichtung von $W \approx 8.090$ J (vgl. Tab. 2, Verdichtung G) zu lediglich einer geringen Sedimentation. Wie schon bei den Untersuchungen zum Entlüftungsverhalten bewegte sich der hochviskose Beton während

der Verdichtung im Luftporentopf „walzenartig“ horizontal rotierend, ohne dass die grobe Gesteinskörnung absank. Derzeit, analog zu den Entlüftungsversuchen laufende Untersuchungen mit einer verlängerten niederfrequenten Verdichtung sollen aufzeigen, ob diese Art der Verdichtung hinsichtlich der Sedimentation hochviskoser LVB als kritischer anzusehen ist, als die in diesem Beitrag vorgestellten Verdichtungsszenarien.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Der Beitrag befasst sich mit dem Entlüftungs- und Sedimentationsverhalten von LVB in Abhängigkeit ihrer rheologischen Eigenschaften während der Verdichtung. Es wurde gezeigt, dass sich die Fließgrenze und die Viskosität während der Verdichtung signifikant reduzieren. Dabei ist die Reduktion der Fließgrenze umso größer, je höher die Viskosität des Betons ohne Verdichtungseinfluss ist. Hochviskose LVB bleiben auch während der Verdichtung hochviskos. Es konnte gezeigt werden, dass die Entlüftung und Sedimentation der LVB bei Zufuhr einer vergleichbaren Verdichtung mit abnehmender Viskosität der LVB stärker ausgeprägt sind, jedoch müssen weitere Untersuchungen erfolgen, um die Zusammenhänge zwischen der Verdichtungswirkung auf die Rheologie, Entlüftung und Sedimentation der LVB ganzheitlich bewerten zu können. Dies liefert anschließend die Basis für die Erarbeitung objektiver Empfehlungen zur bedarfsgerechten Verdichtung der LVB.

Die im vorliegenden Beitrag vorgestellten Ergebnisse sind Bestandteil des IGF-Vorhabens 19726 N, das über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom BMWi aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert wird.

Literatur

[1] Boing, R. Anteil an leicht zu verarbeitendem Beton steigt. Baugewerbe 86 (2005) 7, S. 32-35
[2] Technical Marketing Holcim: Betonpraxis. Der Weg zu dauerhaftem Beton. 2. Aufl. (2009)
[3] Heidelbergcement AG. Betontechnische Daten. Ausgabe 2011. (2011)
[4] Leemann, A.; Germann, A. Massvolles Verdichten. Der Bauingenieur (2006) 2, S. 34-40
[5] Gerüttelt, nicht geschüttelt! Fehler bei der Betonverdichtung vermeiden. Baumarkt + Bauwirtschaft, 108 (2009) 7/8, S. 33-35
[6] Olbrecht, H., Moser, K.: Entmischung von Beton durch Überverdichtung. Tec21 130 (2004) 44,
[7] Petrou, M. F. et al.: A unique experimental method for monitoring aggregate settlement in concrete. Cement and Concrete Research 30 (2000) 5, S. 809-816
[8] Safawi, M. I.; Iwaki, I.; Miura, T.: The segregation tendency in the vibration of high fluidity concrete. Cement and Concrete Research 34 (2004) 2, S. 219-226
[9] Olbrecht, H.: Einfluss des Vibrierens auf die Festbetoneigenschaften, Schweiz. Baublatt 63/64 (1997), S.4-7
[10] Safawi, M. I.; Iwaki, I.; Miura, T.: A study on the applicability of vibration in fresh high fluidity concrete. Cement and Concrete Research 35 (2005) 9, S. 1834-1845
[11] DIN 4235:1978-12. Verdichten von Beton durch Rütteln – Teil 1-5. (1978)
[12] VDZ e.V. (Hrsg.); Kampen R.: Bereiten und Verarbeiten von Beton, Zement-Merkblatt B7. (2011)
[13] Kränkel, T.; Lowke, D.; Gehlen, C.: Entlüftungsverhalten und Mischungsstabilität leicht verarbeit barer Betone während des Verdichtungsprozesses. In: 18. Int. Baustofftagung, ibausil, 2012
[14] Kränkel, T.; Lowke, D.; Rosa, S.O.; Gehlen, C.: Deaeration and segregation tendencies of highly flowable concrete owing to vibration. In: International Conference on Advances in Cement and Concrete Technology in Africa (ACCTA), 2013
[15] Martin, Markus und Schulze, Richard. Grundlagen der Betonverdichtung. Wacker Neuson Produktion GmbH & Co.KG München, 2013.
[16] Grübel, P., Weigler, H., Karl, S. Beton: Arten, Herstellung und Eigenschaften.Ernst & Sohn, 2001.
[17] Koehler, E.P., Fowler, D.W.: Development of a Portable Rheometer for Fresh Portland Cement Concrete. ICAR Report 105-3. International Center for Aggregates Research, Austin, TX, 2004

Ansprechpartner

Dr.-Ing. Thomas Kränkel thomas.kraenkel@tum.de
Technische Universität München

Dr.-Ing. Wibke Hermerschmidt wibke.hermerschmidt@vdz-online.de
VDZ gGmbH, Düsseldorf

Reinhardt, H.W., Müller, B., Mielich, O.,
Markert, M., Wasel, D., Ulsamer, P.

Einfluss von Superabsorbern auf das Druckkriechen von Beton

Resümee

Superabsorbierende Polymere (SAP) speichern im Beton Wasser und geben es während der Hydratation des Zements ab, was eine innere Nachbehandlung darstellt, oder stellen es zur Aktivierung von nicht hydratisierten Zement in Mikrorissen zur Verfügung, was einer Selbstheilung gleichkommt. Der zweite Effekt liegt den Untersuchungen zu Grunde, da Kriechen von Beton, neben viskosen Verformungen des Zementsteins, auch durch Mikrorisse verursacht wird. In einer Versuchsreihe wurden fünf Betonzusammensetzungen einer Druckspannung unterworfen und die dabei auftretenden Verformungen wurden gemessen. Es zeigte sich, dass geringe Mengen von SAP das Kriechen signifikant vermindern.

1. Einleitung

In einer früheren Untersuchung wurde festgestellt, dass Beton mit Superabsorbierenden Polymeren (SAP) als Betonzusatzstoff unter Zugspannung weniger kriecht als Beton ohne einen solchen Zusatz [1]. Diese Erfahrung war der Anlass, weitere Versuche durchzuführen, vor allem um zu sehen, ob sich das Verhalten unter Druckspannung durch Zusatz von SAP ebenfalls ändert. Im Folgenden wird über Versuche mit fünf Betonzusammensetzungen berichtet.

2. Verwendete Betone

Variiert wurde der Wasserzementwert von 0,36 bis 0,50 bei konstanter Zementmenge von 450 kg/m^3 CEM I 42,5 R. Die Sieblinie der Gesteinskörnung wurde der Sieblinie AB8 der DIN 1045-2 angepasst. Als SAP wurde ein salzstabiles Produkt der Firma BASF Construction Solutions verwendet, als Fließmittel kam ViscoCrete der Firma Sika zum Einsatz. Tabelle 1 gibt eine Übersicht der Betonzusammensetzungen.

Die Wasserzementwerte wurden so gewählt, dass ein Vergleich zwischen einer Referenzmischung ohne SAP und einer SAP modifizierten Mischung möglich war. Das Ausbreitmaß wurde mit Hilfe von Fließmittel möglichst konstant auf die Klasse F3 nach EN 206-1 eingestellt. Der Luftgehalt schwankte zwischen 1,5 und 1,9 %. Die Prüfkörper wurden nach der Herstellung 14 Tage bei 20 °C und > 95 % r.F. und danach 14 Tage bei 20 °C und 65 % r.F. gelagert. In Tabelle 2 sind die Festbeton-eigenschaften im Alter von 28 Tagen zusammengestellt.

Wie Tabelle 2 zeigt, beeinflusst SAP die mechanischen Eigenschaften zum Teil erheblich. Vergleicht man den Beton mit w/z von 0,42 mit dem Beton mit w/z von 0,36 + 0,06, ergibt sich ein Unterschied der Druckfestigkeit von 9 MPa zu ungunsten des Betons mit SAP. Bei der Zugfestigkeit beträgt der Unterschied 1 MPa. Beim statischen E-Modul beträgt der Unterschied ca. 3 GPa. Solche Unterschiede wurden auch von anderen Untersuchungen berichtet [2].

Tab.1:
Betonzusammensetzung

Stoffe	Einheit	Ref.: 0,50	Ref.: 0,42	Ref.: 0,36	SAP: 0,42+0,08	SAP: 0,36+0,06
CEM I 42,5 R	kg/m³	450	450	450	450	450
Gesteinskörnung	kg/m³	1629	1725	1796	1629	1725
Wasser	l/m³	225	189	162	225	189
$(w/z)_{basic}$	-	0,50	0,42	0,36	0,42	0,36
$(w/z)_{SAP}$	-	-	-	-	0,08	0,06
SAP	kg/m³	-	-	-	1,58	1,17
Fließmittel	kg/m³	-	0,85	2,72	5,36	7,74

Tab.2:
Festbetoneigenschaften im Alter von 28 Tagen

Stoffe	Einheit	Ref.: 0,50	Ref.: 0,42	Ref.: 0,36	SAP: 0,42+0,08	SAP: 0,36+0,06
Dichte	kg/dm³	2,31	2,30	2,38	2,28	2,35
Druckfestigkeit	MPa	54,1	61,2	73,2	40,4	52,2
Zugfestigkeit	MPa	3,33	3,54	4,34	2,28	2,55
Statischer E-Modul	MPa	33.400	38.230	38.400	30.200	35.400

3. Versuchsdurchführung

Für die Druckkriechversuche wurden Zylinder (Durchmesser 150 mm, Höhe 300 mm) mit einbetonierten Wegaufnehmern entsprechend Abbildung 1 hergestellt (Typ BM-100 TML Tokyo Sokki Kenkyujo).

Die Last wurde dabei mittels einer hydraulischen Handpumpe aufgebracht und mittels eines Pakets von Tellerfedern konstant gehalten. Mit einer Kraftmessdose wurde die Last kontrolliert. Die Belastung wurde auf 25 % der 28 Tage-Zylinderfestigkeit festgelegt. Die Belastung wurde 28 Tage nach der Herstellung aufgebracht und 270 Tage konstant gehalten. Die Versuche wurden im Klimaraum mit einer Temperatur von 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von 65 % durchgeführt.

Abb.1: Zylinder mit innen liegendem Wegaufnehmer für Kriechversuche

Das Schwinden wurde ebenfalls an Zylindern ermittelt, jedoch mit Setzdehnungsmessern gemessen. Die Kriechstände entsprechend Abbildung 2 wurden in der MPA Universität Stuttgart hergestellt.

Abb.2: Versuchseinrichtung für das Kriechen

4. Ergebnisse und Diskussion
4.1 Gesamtdehnung

Die Dehnungen, die im Kriechversuch gemessen werden, beinhalten nach Gleichung 1 die spontane (oder elastische) Dehnung bei Lastaufbringung ε_{ce}, die Schwinddehnung ε_{cs} und die Kriechdehnung ε_{cc}, wobei Grundkriechen und Trocknungskriechen nicht unterschieden werden können. Abbildung 3 gibt die Gesamtdehnung der fünf Betone als Mittelwert von zwei Proben wieder.

$$\varepsilon_c = \varepsilon_{ce} + \varepsilon_{cs} + \varepsilon_{cc} \qquad (1)$$

Abb.3: Gesamtdehnung im Druckkriechversuch

(Hinweis: Obwohl die Dehnungen negativ sind, Verkürzung, werden sie positiv, also als Absolutwerte dargestellt.) Wie zu erwarten, nimmt die Dehnung größere Werte an, je höher der Wasserzementwert ist [3]. Dies ist bei den Referenzbetonen deutlich der Fall. Die Betone mit SAP zeigen geringere Dehnungen als die Referenzbetone. Sie liegen praktisch auf einer Kurve, d.h. der Einfluss des Wasserzementwerts kommt nicht zum Ausdruck. Bevor die möglichen Ursachen diskutiert werden, sollen die Ergebnisse weiter analysiert werden. Zuerst muss die Schwinddehnung behandelt werden, da sie nach Gleichung (1) einen Teil der Gesamtdehnung ausmacht.

4.2 Schwinden

Die Schwindproben waren im selben Klimaraum gelagert und definitionsgemäß nicht belastet. Abbildung 4 zeigt die Ergebnisse der Schwindmessung, die im Alter von 28 Tagen begann.

Abb.4: Schwinddehnungen

Das Schwinden ist umso größer, je höher der w/z-Wert oder der Wassergehalt des Frischbetons ist. Nach 330 d beträgt das Schwinden von Beton mit w/z = 0,36 0,10 mm/m, bei w/z = 0,42 0,25 mm/m und bei w/z = 0,50 0,41 mm/m. Im Vergleich zeichnet sich ab, dass die Superabsorber das Schwinden reduzieren. Beim Beton mit w/z = 0,50 beträgt der Unterschied nach 330 d 0,04 mm/m, bei w/z = 0,42 etwas weniger, aber immer noch signifikant. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Schwindmessungen erst im Alter von 28 Tagen begannen. Der bekannte Einfluss von SAP auf das autogene Schwinden wird damit nicht erfasst. Am Ende der Versuchsdauer ist das Endschwindmaß noch nicht erreicht.

4.3 Kriechen

Den Ergebnissen liegen unterschiedliche Belastungen zugrunde, da sie auf 25 % der 28 Tage-Festigkeit eingestellt waren. Wie die Legende in Abbildung 3 zeigt, variiert die aufgebrachte Spannung zwischen 10,5 und 18,5 MPa. Um den Einfluss der Spannungshöhe zu eliminieren, ist in Abbildung 5 das spezifische Kriechen

aufgetragen, also der Verhältniswert zwischen der Kriechdehnung und aufgebrachter Spannung. Die spontane (oder elastische) Dehnung wurde von der Gesamtdehnung abgezogen.

Abb.5: Spezifisches Kriechen als Funktion der Belastungsdauer

Wie erwartet ist das Kriechen der Referenzbetone vom Wasserzementwert abhängig. Der Beton mit w/z = 0,50 zeigt einen Wert nach 270 Tagen von 0,100 (mm/m)/MPa, der Beton mit w/z = 0,42 von 0,082 (mm/m)/MPa und der der Beton mit w/z = 0,36 von 0,058 (mm/m)/MPa. Bei den SAP modifizierten Betonen liegt das spezifische Kriechen jeweils deutlich unter den Werten der entsprechenden Referenzbetone. Beim Beton mit einem w/z-Wert von 0,50 beträgt der Unterschied 0,024 (mm/m)/MPa und bei w/z = 0,42 0,020 (mm/m)/MPa. Die Vermutung, dass die absolute Menge von zugegebenen SAP einen Einfluss hatte, muss noch überprüft werden.

Der Grund für diesen Unterschied wird in der Selbstheilung von Mikrorissen gesehen, die während der Dauerbelastung auftreten. Aus Untersuchungen über die Selbstheilung von Beton ist bekannt, dass Mikrorisse mit einer Geschwindigkeit von 10 μm/d verheilen können [4]. Weitere Untersuchungen zur Rissdetektion sind in Arbeit, die Aufschluss geben sollen, inwieweit Mikrorisse durch SAP geschlossen (geheilt) werden.

5. Zusammenfassung

In einer früheren Untersuchung wurde festgestellt, dass Beton mit Superabsorbierenden Polymeren (SAP) als Betonzusatzstoff unter Zugspannung weniger kriecht als Beton ohne einen solchen Zusatz. Diese Erfahrung war der Anlass, weitere Versuche durchzuführen zur Klärung der Frage, ob sich das Verhalten unter Druckspannung durch Zusatz von SAP ebenfalls ändert.

Fünf Betonmischungen wurden hergestellt, die sich im Wasserzementwert unterschieden. Sie wurden so entworfen, dass der Gesamtwassergehalt im Frischbeton bei zwei Betonen gleich war.

Das Schwinden wurde durch SAP reduziert. Die Messungen, die im Betonalter von 28 Tagen begannen, erbrachten nach 330 d einen Unterschied von ca. 0,04 mm/m.

Es zeigte sich auch, dass das spezifische Kriechen von Beton mit Superabsorbierenden Polymeren bei gleichem Wassergehalt etwa 20 bis 30 % geringer ist als Beton ohne SAP.

Damit scheint der positive Einfluss von SAP auf die Mikrorissbildung während des Kriechens bestätigt worden zu sein. Diese Aussage gilt für die untersuchten Betone. Für eine allgemeine Bestätigung müssen weitere Versuche folgen.

Dank

Der Firma BASF Construction Solutions danken die Autoren für die Bereitstellung der Superabsorbierenden Polymere. Für die Bereitstellung von Fließmittel und Zement danken die Autoren den Firmen Sika und Schwenk. Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft mit Projektnummer RE 691/42-1 unterstützt, wofür ebenfalls gedankt wird.

Literatur

[1] Assmann, A.: *Physical properties of concrete modified with superabsorbent polymers.* Dissertation Universität Stuttgart 2013

[2] Mechtcherine, V., Reinhardt, H.W. (Eds.): *Application of superabsorbent polymers (SAP) in concrete construction.* RILEM State-of-the-art report Vol 2, Dordrecht 2012

[3] Neville, A.M.: *Properties of Concrete*. Fourth Edition, Harlow 1995

[4] Snoek, D., Dubruel, P., De Belie, N.: *How to seal and heal cracks in cementitious materials using SAP*. RILEM Publ. PRO 95, Bagneux 2014

Ansprechpartner:

Prof.-Dr.-Ing. Hans-Wolf Reinhardt reinhardt@iwb.uni-stuttgart.de
Universität Stuttgart
Institut für Werkstoffe im Bauwesen
Pfaffenwaldring 4
70569 Stuttgart

Onoue, K., Tsutsumi. R., Yanaginouchi, H.

Crack nucleation and propagation in concrete using blast-furnace slag sand subjected to compressive loading

Abstract

Blast-furnace slag sand (BFS) has a latent hydraulicity under alkaline conditions; therefore, when it is used as a material for concrete, the transition zone between aggregate and paste can be improved, thereby increasing the long-term strength and durability of concrete. In the present study, the mechanisms of improvement in the durability of concrete with BFS were clarified by experimentally investigating crack nucleation and propagation in concrete specimens subjected to compressive loading. BFS concrete specimens with water-to-cement ratios of 35% and 50% were prepared and tested at the material age of 28 days. Concrete specimens using river sand were also prepared for comparison. Several types of energies stored or consumed in the specimen were calculated from the stress–strain curves obtained in repeated compressive loading. The results indicated that the consumed energies of BFS concrete are smaller than that of concrete with river sand. By predicting the fatigue life from the measured consumed energy, the fatigue durability of concrete was found to improve by using BFS as fine aggregate.

1. Introduction

Blast-furnace slag sand (BFS) is a by-product of steel works and has a latent hydraulicity under alkaline conditions. Thus, when it is used as a concrete material, the transition zone between aggregate and paste can be improved and the long-term strength and durability of concrete can be enhanced.

In Japan, the social implementation of ultra-durable precast concrete using BFS as a fine aggregate has been investigated. For this type of application, the mechanisms of improvements in concrete durability with BFS need to be clarified. For example, when concrete with BFS is applied to prestressed and precast concrete slabs, a freezing and thawing cycles or a fatigue could be potential problems. In both phenomena, crack nucleation and propagation in concrete is closely related to the durability of concrete members. Hence, in the present study, crack nucleation and propagation in concrete with BFS when it is subjected to compressive loading were experimentally studied.

2. Research concept

In the present study, repeated compressive loading tests, as outlined in **Fig. 1**, were conducted to quantify the energies inside a concrete specimen under compressive stress.

Fig. 1: Schematic of repeated loading in compression

Fig. 2 shows the distribution of various energies from the stress–strain curve obtained during compressive loading. The energy consumed inside the concrete specimen can be calculated as the area of the hysteresis of the stress–strain curve. In the present study, the results are presented by the work amount (unit: N m) obtained by multiplying the energy value with the specimen volume.

Fig. 2: Energies calculated from the stress–strain curve

Fig. 3 shows the schematic illustration of the change in consumed energy, E_i, with the number of loadings. E_i takes the maximum value at the initial loading and converges to a certain value beyond five loading cycles [1].

Fig.3: Change in E_i as a function of number of loading cycles

Fig. 4 shows the changes in E_i with the number of loading cycles during the fatigue test [2]. As mentioned above, E_i converges to a certain constant value, E_{ic}, beyond five loading cycles. The energy obtained by subtracting E_{ic} from E_i is the energy that forms the crack at the initial loading; it is referred as $E_{crac\ (1)}$. Most of the converged energy, E_{ic}, is thought to be energy lost due to friction generated between solids or between a solid and liquid. However, it is reasonable to consider that the energy ($E_{crac\ (c)}$) causing the crack inside the specimen is partly included. This is because even in the region where E_i takes a constant value, referred to as a "constant region", damage accumulates inside the specimen, eventually leading to a fatigue failure through an acceleration period where E_i suddenly increases.

Fig. 4: Energies during the fatigue test (based on [2])

Fig. 5 shows the relationship between E_{ic} and the fatigue life of concrete, *N*, created on the basis of the data presented in a previous research [2]. Note that distilled water was used as the fatigue test environment and the lower limit stress ratio was 10%. On a log–log graph, E_{ic} and *N* show a negative linear relationship. Therefore, the fatigue durability of BFS concrete can be predicted using E_{ic} obtained from a relatively small number of repeated loading tests by using the following equation:

$$\log N = (0.646 - \log E_{ic})/0.266 \quad (1)$$

y = -0.266x + 0.646
R² = 0.892
logE_ic
logN

Fig. 5: Relationship between E_{ic} and the fatigue life of concrete

3. Methodology
3.1 Materials

Ordinary Portland cement (density: 3.15 g/cm^3), BFS (shown in **Fig. 6**; saturated-surface-dry density: 2.78 g/cm^3, water absorption rate: 0.21%, fineness modulus: 2.13), river sand (saturated-surface-dry density: 2.57 g/cm^3, water absorption rate: 3.4%, fineness modulus: 2.27), crushed stone (saturated-surface-dry density: 3.00 g/cm^3, water absorption rate: 0.61%), and a polycarboxylate ether-based superplasticizer (density: 1.08 g/cm^3) were used as raw materials.

Fig. 6: BFS used in this study

3.2 Specimens

Table 1 shows the mixture proportions of concrete. The water-to-cement ratio, *W/C*, was set at 0.35 and 0.50. Concrete was prepared using a uniaxial mixer. Fine aggregate, cement, and water mixed with the superplasticizer were put into the mixer and stirred for 30 s; then the coarse aggregate was added and mixed for further 150 s and discharged. A steel formwork having a diameter of 75 mm and a height of 150 mm was used for preparing specimens. The fresh concrete was divided into two layers and cast into the mold. Each layer was rodded seven times with a steel rod, and the outside of the mold was tapped lightly several times. The specimens were demolded after 24 hours of casting and cured underwater until the testing time. Before the test, both ends of the specimen were polished with a polisher. Furthermore, two strain gauges with a detection length of 60 mm were attached in the axial direction of loading.

Table 1:
Mixture proportions of concrete

Symbol	*W/C*	*s/a*	Water	Cement	BFS	River sand	Crushed stone	Super-plasticizer
			kg/m^3					
B35	0.35	0.42	170	486	737	-	1098	4.37
B50	0.50	0.43	170	340	809	-	1158	3.06
N35	0.35	0.42	170	486	-	681	1098	4.37
N50	0.50	0.43	170	340	-	748	1158	3.06

3.3 Compressive strength and repeated loading tests

The compressive strength and static modulus of elasticity were measured at the material age of 28 days, in accordance with JIS A 1108 [3] and JIS A 1149 [4], respectively.
With the stresses corresponding to 35%, 50%, 65%, and 80% of the compressive strength as upper limits, 10 repetitions of loading were conducted, as shown in **Fig. 1**. A universal tester with a capacity of 1000 kN was used. The loading speed was 1.0 N/mm^2/s. For the repeated loading test, an automatic control function of the tester was used. The specimen can rattle when the load is completely removed. Therefore, the lower limit stress ratio was set to 0.1 N/mm^2. It was confirmed that the influence by this treatment on the test result was negligible.

4. Results and discussion

Table 2 summarizes the results of the test conducted on compressive strength and static modulus of elasticity of the specimens. Clearly, when the water-to-cement ratio remains constant, the concrete with BFS has a higher static modulus of elasticity than the one with river sand. This finding is consistent with the past research results regarding BFS mortar [5].

Table 2:
Test results on compressive strength (f'_c) and static modulus of elasticity

	Compressive strength; f'_c (N/mm^2)	Static modulus of elasticity (kN/mm^2)
B35	71.9	41.5
N35	68.9	34.7
B50	36.2	34.0
N50	47.3	30.1

Fig. 7 shows an example of the measurement result of the consumed energy. As **Fig. 3** shows, it is confirmed that the consumed energy is maximum at the initial loading and converges to a certain value after more than five loading cycles.

Consumed energy; E_i (N m)
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Number of loading cycles

Fig. 7: Test results on the change in consumed energy, E_i (B35, 28 d, upper limit stress ratio=0.35)

Table 3 summarizes the measurement results of energies. As the upper limit stress ratio increases, the energies increase. When the water-to-cement ratio and the upper limit stress ratio are constant, the values of E_t, E_{i1}, and E_{i1}/E_t are smaller for concrete with BFS than for concrete with river sand. In particular, the tendency of E_{i1}/E_t implies that when the concrete with BFS is subjected to compressive stress, a small percentage of the total strain energy stored in the specimen released as cracks and friction loss. This phenomenon is attributed to the large static modulus of elasticity of concrete with BFS and high strength at the interface between BFS and cement paste.

Table 3:
Calculation results of energies in concrete specimens

	Upper limit stress ratio; σ'_{max}/f'_c	E_t (N m)	E_{i1} (N m)	E_{i1}/E_t	E_{ic} (N m)
B35	0.35	4.70	0.533	0.113	0.176
	0.50	10.8	1.366	0.127	0.506
	0.65	17.8	3.090	0.174	1.134
	0.80	28.7	5.989	0.208	2.233
N35	0.35	5.33	0.858	0.161	0.303
	0.50	10.8	2.098	0.195	0.757
	0.65	19.7	4.395	0.223	1.685
	0.80	31.8	8.044	0.253	3.285
B50	0.35	1.66	0.241	0.145	0.087
	0.50	3.30	0.639	0.194	0.164
	0.65	6.81	1.627	0.239	0.477
	0.80	9.23	1.974	0.214	0.692
N50	0.35	2.97	0.538	0.181	0.169
	0.50	5.74	1.158	0.202	0.394
	0.65	11.7	2.988	0.254	1.192
	0.80	17.1	4.717	0.276	1.973

The relationship between log *N* obtained by substituting the measurement result of E_{ic} into equation (1) and the upper limit stress ratio, that is, the *S*–*N* diagram, is shown in **Fig. 8**. The fatigue durability of concrete can be improved by using BFS as fine aggregate. Moreover, the effect is larger when the water-to-cement ratio is 50%. When the same fine aggregate is used, the fatigue durability of concrete decreases with higher strength of concrete. This observation agrees with past research [6].

Fig. 8: Estimated *S*–*N* diagram by substituting measured E_{ic} into Eq. (1)

4. Conclusions

The crack nucleation and propagation in concrete with BFS as fine aggregate when subjected to compressive loading was experimentally investigated. The proportion of the total strain energy released as cracks, friction loss, and the magnitude of consumed energy in the constant region during repetitive loading, E_{ic}, were found to be smaller for concrete with BFS than for concrete with river sand. The measured E_{ic} value was substituted into equation (1), and an *S–N* diagram was estimated. The fatigue durability of concrete was found to be improved by using BFS as fine aggregate.

Acknowledgements

This study was supported by a research grant from the Japan Concrete Institute.

References

[1] Okada K, Koyanagi W, Rokugo K: Energy approach on the fracture process of concrete in compression related to its water content. *J JSCE*, 248, 129-136, 1976 [in Japanese].
[2] Onoue K, Matsushita H: Reduction mechanisms of fatigue strength of concrete under compression due to permeation of liquids. *Constr Build Mater*, 37, 82-92, 2012.
[3] JIS A 1108 “Method of test for compressive strength of concrete”. Japanese Industrial Standards Committee, Tokyo, 2006 [in Japanese].
[4] JIS A 1149 “Method of test for static modulus of elasticity of concrete”. Japanese Industrial Standards Committee, Tokyo, 2017 [in Japanese].
[5] Farooq MA, Sato Y, Ayano T, Niitani K: Experimental and numerical investigation of static and fatigue behavior of mortar with blast furnace slag sand as fine aggregates in air and water. *Constr Build Mater*, 143, 429-443, 2017.
[6] Kim JK, Kim YY: Experimental study of the fatigue behavior of high strength concrete. *Cement Concrete Res*, 26, 1513-1523 1996.

Authors:

Assoc. Prof. Dr. Kozo Onoue onoue@kumamoto-u.ac.jp
Faculty of Advanced Science and Technology
Kumamoto University
2-39-1 Kurokami Chuo-ku, 8608555 Kumamoto, Japan

Mr. Ryosuke Tsutsumi
Graduate School of Science and Technology
Kumamoto University
2-39-1 Kurokami Chuo-ku, 8608555 Kumamoto, Japan

Mr. Hiroshi Yanaginouchi
Suncoh Consultants Co., Ltd
1-8-9 Kameido Higashi-ku, 1368522 Tokyo, Japan

Patzelt, M.; Erfurt, D.; Heinrich, U.; Ludwig, H.-M.

Computergestützte Bildanalyse zur quantitativen Bestimmung von Rissen in Betondünnschliffen / Computer-aided image analysis for the quantitative determination of cracks in concrete thin sections

Abstract

Image analysis of concrete surfaces has been evolved in the past years. Especially tools for the quantitative analysis are improved. To establish the crack analysis in the microscale, a computer-aided method for the quantification of cracks in concrete thin sections was developed. The underlying question of this work is whether computer-aided image analysis is suitable for the quantitative determination of cracks in concrete thin sections. For this purpose, the automated recording of individual images is carried out with the aid of a polarization microscope with a software-supported motorized stage. The software makes it possible to stitch hundreds of individual images into a complete picture. Subsequently, objects are segmented by a threshold, cracks are classified and analyzed. The determined data can then be evaluated to draw conclusions about the damage of concretes. In practice-oriented applications it could be shown that with the help of the method a project-specific classification of concretes can be made on the basis of damage levels.

1. Einleitung

Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Betonen sind seit mehr als 20 Jahren am F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde (FIB) in Weimar ein wichtiger Forschungsbestandteil (s. Abbildung 1). Die Rissbildung in mineralischen Baustoffen hat bei Bauwerksschäden sowie gezielt im Labormaßstab eingebrachten Gefügeschädigungen eine Schlüsselfunktion, aus der sich makroskopische Eigenschaftsänderungen herleiten lassen.

Abbildung 1: Übersicht Zuordnung der am FIB bisher untersuchten allgemeinen Schadensfälle, i. d. R. mit Rissbildung (Stand Febr. 2018)

Wenngleich Stahlbeton als gerissene Bauweise bekannt ist, stellen Risse im Betongefüge grundsätzlich eine Schwachstelle dar, die zum einen das mechanische Kontinuum unterbricht, aber auch die Permeabilität steigert. Daraus folgend können Risse in genügend starker Ausprägung zu technisch nicht tolerierbaren Eigenschaftsänderungen von Bauteilen, wie Festigkeits- und Dichtigkeitsverluste, Formänderungen etc., führen. Diese Veränderungen resultieren aus konstruktiver Sicht in einer Minderung der Tragfähigkeit, Gebrauchstauglichkeit sowie in optische Mängeln. Weiterhin sind Risse potentiell förderlich für Schädigungsmechanismen im Beton, so dass z. B. neue Schädigungen initiiert oder bereits ablaufende beschleunigt werden. Als Rissursache wird gemeinhin eine Überschreitung der lokalen Zugfestigkeit angenommen, die aus mechanischer Beanspruchung oder kräfteinduzierenden chemischen oder physikalischen Vorgängen stammen kann. Die Risse resultieren am häufigsten aus Spannungen infolge Schwinden, thermische Spannungen durch Hydratationswärme, Temperaturänderungen während der Nutzung sowie Lasteinwirkungen. Darüber hinaus können ungeeignete Betonzusammensetzungen, Ausführungs- und Nachbehandlungsfehler sowie in der Planung nicht ausreichend berücksichtigte Umwelteinflüsse zu erheblich intensiveren Rissbildern liefern, als die, die aus Last- und Zwangsbeanspruchungen zu erwarten wären. [1; 2]

Eine reglementarische Kategorisierung von Rissen anhand verschiedener Rissgrößen geht aus der Literatur nicht hervor. Anlehnend an [3] werden in dieser Forschungsarbeit Mikrorisse als Risse mit einer Breite kleiner, gleich 50 µm definiert. Speziell Mikrorisse sind von entscheidender Bedeutung für den Feuchtetransport innerhalb des Betongefüges, da hier besonders große Kapillarkräfte wirken [4]. In [5] konnte bei Rissbreiten größer 25 µm eine exponentielle Erhöhung der Permeabilität registriert werden. Mikrorisse im Beton fördern somit das Eindringen von Wasser und in Wasser gelösten betonschädigenden Salzen in das Betoninnere und können dadurch Schädigungsmechanismen begünstigen oder auslösen (z. B. AKR, Sulfattreiben) [6; 7].

Um das Ausmaß der Gefügeschädigung in einem Dünnschliff zu charakterisieren, wird das Rissbild manuell bestimmt und qualitativ beurteilt. Diese manuelle Erfassung der Risse ist sehr zeitintensiv und das Ergebnis stark abhängig von der bearbeitenden Person. Eine computergestützte Analyse der Dünnschliffe soll eine Objektivierung und höhere Genauigkeit dieses Prozesses ermöglichen.

Verfahren zur quantitativen Rissanalyse werden bisher hauptsächlich auf makroskopischer Skala angewendet, wie z. B. beim Monitoring von Putz-, Asphalt- oder Betonoberflächen [8–10]. Mikroskopische Rissanalysen sowie Untersuchungen am Mikrogefüge sind zur Erklärung und Ursachenfindung makroskopischer Rissbilder sehr gut geeignet. Die zu überwindenden Herausforderungen für die Übertragbarkeit der Bildanalyse zur Quantifizierung von Rissen liegen dabei in der Heterogenität des Betons. Erste Schritte hinsichtlich einer näherungsweisen Ermittlung von Rissparametern wurden bereits in einer Masterarbeit aufgezeigt [11]. Es existieren bereits verschiedene Veröffentlichungen zum Thema der Rissanalyse von Betonen aus digitalen Aufnahmen. Die Grundlage der Forschungen entstammen dem maschinellen Sehen [12]. Eine Zusammenfassung der für die Rissanalyse wichtigsten Definitionen und Werkzeuge kann [13] entnommen werden. In der Arbeit von [14] werden Kantenoperatoren für die Segmentierung der Objekte im Bild verwendet. Für Untersuchungen zur Permeabilität nutzten [15] Aufnahmen von einzelnen Rissen, die aus 20 – 30 Einzelbildern zusammengefügt wurden (sog. Stitching). Der hier angewandte Prozess umfasst die Schwellenwertsetzung, Bereinigung

des Bildes sowie den Einsatz von digitalen Filtern. Zum gegenseitigen Vergleich von Dünnschliffaufnahmen eignet sich der in [8] verwendete Parameter der Rissdichte. Dieser ergibt sich aus der gesamten Risslänge geteilt durch die gesamte Probenoberfläche. Auf die wichtigsten Probleme und Grenzen von Bildanalysen zur Risserfassung in Betonen wird in [16] eingegangen. Dazu gehören z. B. unregelmäßige Größe und Gestalt der Risse, ungleichmäßige Belichtung, Schattierung/Tönungen, Fehlstellen oder Abplatzungen, Verarbeitung von großen Bilddateien, Bildrauschen, Problematik der Schwellenwertsetzung, Subjektivität der bearbeitenden Person und der Einfluss der Präparation.

2. Versuchsdurchführung

Die in [11] erarbeitete Bildanalyse wird mit der Aufnahme einer etwa 7,5 x 5 cm^2 großen Dünnschlifffläche begonnen. Mit Hilfe einer am Mikroskop installierten CCD- oder CMOS-Kamera, unterstützt durch einen Motortisch, werden mehrere hundert Einzelbilder aufgenommen und durch einen Stitching-Prozess mosaikartig zu einem Gesamtbild zusammengesetzt. Es folgt die Nachbearbeitung und Analyse des aufgenommenen und zusammengesetzten digitalen Bildes. Zur besseren Unterscheidung zwischen den mit gelb-fluoreszierendem Epoxidharz getränkten Hohlräumen und der restlichen Betonmatrix wird der Kontrast des Bildes, durch Streckung der Tonwertkurve, erhöht. Die Hohlräume der Betonmatrix werden anschließend mit Hilfe von Schwellenwerten segmentiert, um ein Binärbild zu erstellen. Die Wahl dieses Schwellenwertes trifft die bearbeitende Person. Danach werden die segmentierten Objekte automatisiert analysiert (Rissfläche, Rissanzahl und näherungsweise Risslänge über den maximalen Feret-Durchmesser) und über ein Klassifizierungsschema nach ihrer Rundheit unterteilt. Die Rundheit entspricht dem quadrierten Quotienten aus Breite und Länge eines Objekts. Dieser Schritt ist essenziell, um Risse von Poren zu differenzieren. Die einzelnen Arbeitsschritte sind in Abbildung 2 dargestellt. Aus der Rissfläche, dividiert durch die näherungsweise Risslänge, kann die mittlere Rissbreite der einzelnen Risse ermittelt werden.

Abbildung 2: Ablauf der Methode illustriert anhand eines Details einer Dünnschliffaufnahme, (a) Aufnahme, (b) Intensivierung, (c) Segmentierung & Binarisierung, (d) Objektidentifikation, -messung und -klassifikation

Zur Entwicklung dieses Verfahrens dienten Methoden des Rissmonitorings [8; 9; 13] als Orientierungspunkt. Jedoch sind deren Algorithmen für die Problemstellung in den hier untersuchten Dünnschliffen nicht direkt anwendbar. Zu geringe Kontraste zwischen den Bestandteilen der heterogenen Betonmatrix und den Hohlräumen führen zu einer erschwerten Differenzierung.

Für die folgenden Untersuchungen standen 9 Dünnschliffe (DS-IB-1 bis 9) zur Verfügung. Die Risse in den Dünnschliffen sind teilweise mit Phasenneubildungen gefüllt, deren Nachweis via REM-Analyse mit angeschlossener EDX-Analyse erfolgte. Die Mikroskopie wurde an dem Auf- und Durchlichtmikroskop BX43 der Firma Olympus durchgeführt. Für die Bildaufnahmen fand die CMOS-Farbkamera SC50 der Firma Olympus ihren Einsatz. Aufgenommen wurden die Bilder unter 25-facher Gesamtvergrößerung. Gestützt wird die Bildaufnahme, -verarbeitung und -analyse durch die Software Olympus Stream Motion. Die Aufnahmen entsprechen einer Dünnschlifffläche von etwa 7,5 x 5 cm². Der Skalierungsfaktor, d. h. die Kantenlänge eines Pixels, entspricht 0,88 µm/Px.

3. Ergebnisse und Diskussion

Während der Bearbeitung fielen unterschiedliche Probleme auf. Wie in Abbildung 3 zu sehen ist, können verschiedene Störfaktoren die Segmentierung von Rissen verhindern bzw. erschweren. Hierzu zählen Phasenneubildungen oder auch Zementpartikel, die sich im Riss befinden und eine vollständige Tränkung der Hohlräume mit Epoxidharz verhindern. Es wird deutlich, dass verschiedene Einflussgrößen auf die Bildaufnahme, -verarbeitung und -analyse Auswirkung zeigen. Besonders hervorzuheben ist, dass die Probenpräparation und Bildaufnahme den größten Einfluss auf die analysierten Daten ausüben.

Abbildung 3: Grenzen der Methode – (a) mit Ettringitkristallen gefüllter Riss, (b) mit AKR-Gel gefüllter Riss, (c) mit Zementpartikeln gefüllter Riss nach Binarisierung

Wie in [8] wurde auch in dieser Arbeit auf die Rissdichte zum gegenseitigen Vergleich der Dünnschliffe zurückgegriffen. Die Ergebnisse der Bildanalyse, d. h. die ermittelte Rissdichte, -anzahl und -fläche, sind in Abbildung 4 bis Abbildung 6 aufgeführt. Die Resultate weisen auf eine starke Korrelation zwischen der Rissdichte und der Rissanzahl hin, was mit einem Korrelationsfaktor von 0,93 bestätigt werden konnte. Die Korrelation bezieht sich nur auf die in dieser Arbeit untersuchten Dünnschliffe und kann nicht verallgemeinernd für alle Proben angesehen werden.

Abbildung 4: Korrelation zwischen Rissdichte und -anzahl

Abbildung 5: Prozentualer Anteil der Rissfläche an der gesamten Objektfläche

Abbildung 6: Rissdichte und Rissanzahl der Proben

Da die Rissdichte und Rissanzahl korrelieren, wurden diese Parameter für den Entwurf eines Schädigungsgrades gewählt. Der Schädigungsgrad steht in relativem Zusammenhang der Betonproben zueinander. Hierzu wurde der niedrigste Schädigungsgrad anhand des am wenigsten gerissenen Betons gemessen und der höchste Grad entsprechend anhand des am intensivsten gerissenen Betons. Prinzipiell wird bei allen hier analysierten Betonen von einem geschädigten Gefüge ausgegangen, da deren Anteil an Rissen deutlich erfassbar ist, expansive Phasenneubildungen nachgewiesen werden konnten und bei allen makroskopische Schäden in situ verzeichnet wurden. Die verschiedenen Schädigungsgrade wurden nach Tabelle 1 festgelegt. Aus den in Abbildung 6 dargestellten Daten ergeben sich unter Berücksichtigung der Schädigungsgrade, die in Tabelle 2 ersichtlichen Schädigungsgrade der Proben.

Tabelle 1: Übersicht der verschiedenen Schädigungsgrade

Schädigungsgrad	**Intensität der Schäden**	**Rissdichte in [m/m²]**	**Rissanzahl in [10^3 Stk./m²]**
+++	Hoch	50 – 65	900 – 1150
++	Mittel	35 – 50	650 - 900
+	Gering	20 – 35	400 – 650

Tabelle 2: Schädigungsgrad der Proben

Dünnschliff-ID	**Schädigungsgrad von (+) bis (++++) Rissdichte**	**Schädigungsgrad von (+) bis (++++) Rissanzahl**
DS-IB-1	+++	+++
DS-IB-2	++	++
DS-IB-3	++	++
DS-IB-4	++	++
DS-IB-5	+++	+++
DS-IB-6	+	+
DS-IB-7	+	+
DS-IB-8	+	+
DS-IB-9	+	+

Nach der Kategorisierung der Dünnschliffe in Schädigungsgrade können die Dünnschliffe direkt miteinander verglichen werden. Hierbei wird deutlich, dass DS-IB-1 und DS-IB-5 von allen hier untersuchten Betonen die intensivste Rissbildung aufweisen. Im Gegensatz dazu stehen die am geringsten geschädigten Dünnschliffe DS-IB-6 bis 9. Voruntersuchungen zeigen [11], dass aufgrund der Klassenbreite von Rissdichte und -anzahl ein gemeinsamer Schädigungsgrad nicht immer eindeutig bestimmbar ist. In solchen Fällen sollte der Dünnschliff anhand seines kritischsten Schädigungsgrads eingeordnet werden. Bei einem Schädigungsgrad von (++) für die Rissdichte und (+) für die Rissanzahl würde der Dünnschliff somit einem mittleren Schädigungsgrad zugeordnet werden.

4. Zusammenfassung

Aufgrund chemischer und physikalischer Prozesse im Beton können sich erhebliche Mengen an Rissen bilden. Risse steigern die Permeabilität des Betons und damit auch dessen Anfälligkeit gegenüber Betonschädigungsmechanismen wie z. B. der AKR, dem

Sulfattreiben, dem Frost-Tausalz-Angriff oder einer Kombination der genannten Mechanismen.

Die Quantifizierung von Mikrorissen ist in der Baustoffprüfung noch nicht etabliert. Hierzu tragen Probleme in der Bildanalyse bei, die im Grundlegenden aus der Heterogenität des Betons resultieren (bspw. zu geringe Kontraste zwischen den Phasen). Mit Werkzeugen der Computer Vision konnte eine Methode zur Bestimmung von Rissen in Betondünnschliffen entwickelt werden, die Verarbeitungsschritte wie Kontrastierung, Segmentierung und Binarisierung nutzt. Die Kontrastierung der Bilder vereinfacht die Schwellenwertsetzung für die bearbeitende Person deutlich. Aus den gewonnen Daten konnten Rissparameter ermittelt werden, die zur Charakterisierung des Betongefüges Verwendung finden. Hierbei wurde unter den in dieser Arbeit untersuchten Dünnschliffen eine Korrelation zwischen Rissdichte und Rissanzahl festgestellt. Die Rissdichte bietet hierbei einen validen Parameter zur Gegenüberstellung der Dünnschliffe untereinander hinsichtlich ihres Schädigungsgrades unter Berücksichtigung der gesamten Risslänge und gesamten Oberfläche.

Neben den besagten Vorteilen weist die hier beschriebene Bildanalyse ähnliche Grenzen und Probleme auf, wie die zuvor unter 1 genannten Verfahren. Bspw. ist die Aussagekraft der Ergebnisse stark abhängig von der Dünnschliffpräparation und der Qualität der Aufnahmen. Durch die manuelle Festlegung des Schwellenwerts wird die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse beeinträchtigt. Hinzu kommt, dass die tatsächliche Risslänge durch die Bemessung des maximalen Feret-Durchmessers eines Objekts unterbemessen wird, da Risse meist einen ungleichmäßigen Verlauf aufweisen. Auch der Umgang mit von Rissen geschnittenen Poren ist zum aktuellen Stand der Arbeit noch unklar. Grenzen der Methode gehen auch aus den in Abbildung 3 gezeigten Störeffekten hervor. Mit Phasenneubildungen gefüllte Objekte können nur teilweise segmentiert werden. Dies resultiert darin, dass Rissverläufe unterbrochen werden und demnach ein Riss nicht als einzelner Riss, sondern als mehrere kleine Risse identifiziert wird.

In Zukunft soll die Weiterentwicklung des Verfahrens mittels eines möglichst automatisierten Workflows die objektivierte Quantifizierung von Rissen in Betondünnschliffen ermöglichen. Für die Optimierung des Verfahrens stehen Werkzeuge wie morphologische Filter (Skelettierung), Kantendetektionsalgorithmen oder die Hinzunahme von optischen Filtern zur Verfügung.

Literatur

[1] *Stark, J., Wicht, B.:* Dauerhaftigkeit von Beton. 2. Auflage. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 2013.

[2] *Roos, F.:* Die Beurteilung von Rissen im Stahlbetonbau. Beton-Informationen (2009), S. 31–42.

[3] *Bisschop, J., van Mier, J.G.M.:* How to study drying shrinkage microcracking in cement-based materials using optical and scanning electron microscopy? Cement and Concrete Research 32 (2002), S. 279–287.

[4] *Kustermann, A.:* Einflüsse auf die Bildung von Mikrorissen im Betongefüge. Dissertation. München 2005.

[5] *Wang, K., Jansen, D. C., Shah, S. P., Karr, A. F.:* Permeability study of cracked concrete. Cement and Concrete Research 27 (1997), S. 381–393.
[6] *Robin Przondziono, R. B.:* Auswirkungen mikrostruktureller Degradation und Verkehr. Feuchtetransport in Betonen. 58. Forschungskolloquium des DAfStb (2017).
[7] *Giebson, C., Voland, K., Ludwig, H.-M., Meng, B.:* Alkali-silica reaction performance testing of concrete considering external alkalis and preexisting microcracks. Structural Concrete 18 (2017), S. 528–538.
[8] *Adhikari, R. S., Moselhi, O., Bagchi, A.:* Image-based retrieval of concrete crack properties for bridge inspection. Automation in Construction 39 (2014), S. 180–194.
[9] *Akram Salem, Shahid Kabir, and Atif Musbah:* Optical Image Analysis Based Concrete Damage Detection: PIERS 2011. Progress in electromagnetics research symposium March 20-23, 2011 Marrakesh, Morocco ; proceedings. Cambridge, Mass.: The Electromagnetics Academy, S. 771–774.
[10] *Koch, C., Brilakis, I.:* Pothole detection in asphalt pavement images. Advanced Engineering Informatics 25 (2011), S. 507–515.
[11] *Patzelt, M.:* Computergestützte Bildanalyse zur quantitativen Bestimmung von Rissen in Betondünnschliffen. Masterarbeit. Weimar 2017.
[12] *Priese, L.:* Computer Vision. Einführung in die Verarbeitung und Analyse digitaler Bilder. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg 2015.
[13] *Avak, R., Schwuchow, R., Franz, M.:* Rissmonitoring von Betonoberflächen unter Verwendung digitaler Bildanalyseverfahren. Bautechnik 84 (2007), S. 403–408.
[14] *Andreassen, E. N., Elbrønd, A. B., Hasholt, M. T.:* The use of image analysis to quantify the orientation of cracks in concrete. Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark. Proceedings of the International RILEM Conference Materials, Systems and Structures in Civil Engineering 2016 (2016).
[15] *Berrocal, C. G., Löfgren, I., Lundgren, K., Görander, N., Halldén, C.:* Characterisation of bending cracks in R/FRC using image analysis. Cement and Concrete Research 90 (2016), S. 104–116.
[16] *Mohan, A., Poobal, S.:* Crack detection using image processing. A critical review and analysis. Alexandria Engineering Journal (2017).

Ansprechpartner

M. Sc. Max Patzelt max.patzelt@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99421 Weimar

Pfingsten, J., Rickert, J.

Methods for estimating the composition of hardened concrete

1. Introduction

Durable concretes have to resist different exposures for example carbonation, chloride diffusion or freeze-thaw cycles. The European standard EN 206-1 [1] defines exposure classes and recommends limit values for the concrete compositions resisting respective exposures. These concrete compositions are characterized by a minimum cement content, a maximum water to cement ratio (w/c-ratio), a minimum strength class and in some cases a minimum air content. In some countries additional standards describe application rules with further specifications e. g. type of cement in DIN 1045-2 in Germany [2]. In case of a reutilization, a damage or a defect of a concrete structure a detailed analysis of the concrete including a quantification or estimation of the binder content, its composition and the w/c-ratio is often desired or required [3]. Methods for estimating the composition of the binder in hardened concretes are discussed in [3-16]. Some countries have standards for the determination of the cement content [17-19]. These methods are based on an acidic digestion of the concrete with hydrochloric acid or maleic acid that should dissolve the hardened cement paste. The evaluation is either based on the ratio of soluble calcium or silicon to the calcium or silicon content of the cement or the insoluble residue is used as an indicator for the aggregate content. Mostly these methods can only be applied on concretes with ordinary portland cement (OPC) and to some extent on concretes made with blastfurnace slag. If concretes contain cements with limestone or pozzolanas and the cement composition is not documented, these methods are prone to failure. Therefore the advantages and disadvantages of the known methods need to be evaluated and alternative, more suitable methods are necessary and must be developed. The present study compares the results of the German standard DIN 52170-2 and an alternative method based on µ-XRF measurements and image analysis.

2. Experimental program

2.1 Materials, mix design and sample preparation

For concrete production different blended cements were produced by an intensive mixing of an ordinary Portland cement (OPC) with different supplementary cementitious materials (SCMs) including ground granulated blastfurnace slag (GGBFS), natural pozzolana (german rhenish trass) and a calcined clay (chloritic-illitic). A siliceous fly ash was mixed directly into different concretes as an addition. The sum of cement and fly ash addition is declared as binder content. Three different aggregates (silicate rhenish

gravel, crushed limestone, basaltic gravel) were used to study their influence on the different methods. The insoluble residues (IR) of all concrete constituents in diluted nitric acid as well as according to DIN 52170-2 are given in Table 1. The particle size distribution of cements and SCMs was determined with laser diffraction. Thereof calculated RRSB parameters are given in Table 2.

Table 1: Insoluble residues of the concrete constituents

	OPC	SCM					Aggregate		
Parameter mass-%	**OPC**	**GGBFS**	**FA**	**LL**	**Trass**	**CC**	**SG**	**CL**	**BG**
IR (HNO_3)	0.53	0.07	89.75	12.68	81.92	92.83	98.3	1.8	75.6
IR (DIN 52170)	0.52	0.34	83.67	11.93	66.94	92.65	97.32	1.88	63.96

OPC = Ordinary Portland Cement, GGBFS = Ground Granulated Blastfurnace Slag, FA = Fly Ash, LL = Limestone, Trass = natural Pozzolan, CC = Calcined Clay, SG = Siliceous gravel, CL = Crushed Limestone aggregate, BG = Basaltic gravel with quartz sand, IR = Insoluble residue

Table 2: RRSB location parameter x’ and slope n of the OPC and SCMs

	OPC	GGBFS	FA	LL	Trass	CC
x‘ (RRSB) [µm]	10.17	15.10	35.83	18.34	20.25	13.5
n (RRSB)	0.93	0.95	0.84	0.77	0.9	0.62

The aggregates had a maximum grain size of 16 mm and a grading of A/B 16 as defined in standard DIN 1045-2 [2]. The basaltic gravel contained a quartz sand as fine fraction 0/2 mm.

In total 21 concretes (C1 to C21) were produced by mixing the respective cement, fly ash as addition, aggregate and water. A minimum of 30 L concrete were mixed for 120 s. Concrete cubes of 150 mm edge length were prepared, compacted by vibration and demoulded 24 hours later. The cubes were stored under sealed conditions for 90 d. Different degrees of complexity of mix designs were selected as shown in Table 3.

At the age of 91 d the concrete cubes were prepared for analysis. One concrete cube per concrete was sawn in 3 cm thick slices and used for the determination of the specific density of dried concrete (105°C).

Another concrete cube was completely crushed < 4 mm, dried at 105°C to constant mass and a representative divided subsample was milled until passing the 90 µm sieve completely. Afterwards it was stored in argon atmosphere until analysis to prevent carbonation. This sample was used for the wet chemical analysis according to DIN 52170-2.

For the image analytic procedure based on µ-XRF-measurements 1.5 cm thick concrete slices with 15 cm edge length were sawn and grinded to achieve plane-parallel surfaces. After the first analyses it was recognized that pores could not completely be identified with this procedure. Therefore powdered barium sulphate was used to fill the pores.

Table 3: Mix designs of the concretes C1 to C21

	Cement	OPC	GGBFS	LL	Trass	CC	FA	Water	SG	CL	BG
Sample	**[kg/m^3 Concrete]**	**[mass-% in cement]**					**[kg/m^3 Concrete]**				
C1	280	100	-	-	-	-	-	168		-	-
C2	320	100	-	-	-	-	-	176	1856	-	-
C3	320	100	-	-	-	-	60	189	1760	-	-
C4	320	100	-	-	-	-	60	189	-	1803	-
C5	320	65	25	10	-	-	60	189	1752	-	-
C6	320	65	25	10	-	-	60	189	-	1795	-
C7	320	30	70	-	-	-	60	189	1746	-	-
C8	320	30	70	-	-	-	60	189	-	1789	-
C9	320	30	70	-	-	-	105	199	1674	-	-
C10	320	30	70	-	-	-	40	185	1778	-	-
C11	360	30	70	-	-	-	60	211	-	1694	-
C12	270	65	25	10	-	-	60	162	1867	-	-
C13	280	90	-	-	-	10	-	168	1906	-	-
C14	280	80	-	-	-	20	-	168	1901	-	-
C15	280	70	-	-	-	30	-	168	1896	-	-
C16	280	60	-	-	-	40	-	168	1891	-	-
C17	320	80	-	-	-	20	60	189	-	1791	-
C18	270	80	-	-	-	20	60	162	-	1910	-
C19	320	60	-	-	40	-	-	176	-	1879	-
C20	320	60	-	-	40	-	-	176	-	-	2060
C21	320	100	-	-	-	-	-	176	-	-	2085

OPC = Ordinary Portland Cement, GGBFS = Ground Granulated Blastfurnace Slag, FA = Fly Ash, LL = Limestone, Trass = natural Pozzolan, CC = Calcined Clay, SG = Siliceous gravel, CL = Crushed Limestone aggregate, BG = Basaltic gravel with quartz sand

2.2 Methods

2.2.1 Analysis according to DIN 52170-2

The determination of the cement content with a wet chemical procedure according to DIN 52170 is based on the acidic digestion (hydrochloric acid) determining the insoluble residue of a concrete. DIN 52170-2 uses empirical values for the solubility and the loss on ignition of cements and aggregates. These empirical values assume that cements are completely soluble in hydrochloric acid and have nearly no loss on ignition. Further on it assumes that aggregates are nearly insoluble in hydrochloric acid and also have nearly no loss on ignition. Crushed limestone or dolomite as an aggregate

can be identified and considered by determining the CO_2 –content of the concrete. The CO_2 is converted stoichiometrically in calcite or dolomite and assigned to the aggregate. The method can explicitly not be applied, if the assumptions are not fulfilled. Nevertheless, the method was applied to all concretes in this work demonstrating possible inaccuracies if problematic constituents are not identified in the analytic process. The analyses performed according to DIN 52170-2 are labelled as “Variant A”. Two further variants were performed to test the effect of several optimisation or simplification measures. Some boundary conditions and differences between the methods are given in Table 4.

Table 4: Differences and boundary conditions of “Variant A”, “Variant B” and “Variant C”

	Variant A[1)]	**Variant B**	**Variant C**
Acid (insoluble residue)	Hydrochloric acid	Nitric acid	Nitric acid
Washing step (insoluble residue)	low volume of Na_2CO_3 solution	rd. 50 mL water	200 mL Na_2CO_3 solution
Temperature (insoluble residue)	70 °C	ambient	50 °C
Consideration CO_2	>0,75 % CO_2	>0,75 % CO_2	> 1,0 % CO_2

1) according to DIN 52170-2

2.2.2 Analysis with µ-XRF and image analysis

The µ-XRF measurements were performed with an energy dispersive µ-XRF spectrometer (Tornado M4, Bruker) at the University of Applied Sciences in Münster. A minimum of two independent areas of 100 cm² were analysed for each concrete. First results showed deviations between two areas of 100 cm², indicating inhomogeneity of the investigated concretes on this scale. To optimise the results three independent areas of 100 cm² were investigated for the following samples. The diameter of the µ-XRF-spot was in the order of 25 µm. The distance between two pixels was 50 µm and the acquisition time per pixel was 5 ms. The results (element mappings) were provided as images for each element. The image analysis procedure was worked out and performed by the authors. For image analysis the open source tool “ImageJ” was used.

3. Results and discussion

3.1 Results from the wet chemical method taking into account DIN 52170-2

The results of the wet chemical method for cement content determination and its three variants are given in Fig. 1. The three variants are visualized by three colours addition-

ally the type of aggregate is described by different patterns of the columns. The three variants were not applied to all concretes.

Fig. 1: Cement content determined with 3 variants of wet chemical procedures (SG = silicate gravel, CL = crushed limestone aggregate, BG = basaltic gravel)

The results for concrete C20 and C21 show a significant overestimation of the cement content attesting that the assumptions of DIN 52170 (nearly insoluble aggregate) are not valid for the basaltic gravel used in this project (compare Table 1). The solubility of the aggregate leads to an extraordinary overestimation of the cement content if no set aside samples are available. If such an aggregate would not be identified before analysis, misleading conclusions might be drawn. An XRD analysis might help to identify possibly soluble mineral phases before applying a wet chemical cement content determination. The concretes C13 to C16 are characterized by an increasing content of calcined clay in the cement fraction. With increasing fraction of this largely acid insoluble material the apparent cement content decreases because the assumption of a completely soluble cement is not fulfilled. Concrete C5 showed a significant underdetermination of the cement content. The cement in this concrete contained limestone. The method of consideration of CO_2 contents as calcite or dolomite and assignment to the aggregate results in unterdeterminations if limestone is present in a cement. The results show that for some concretes the wet chemical method gives acceptable results, if the assumptions of DIN 52170-2 are fulfilled. Nevertheless, the uncertainty was for some concretes (e. g. concrete C10) higher than ± 10% of the cement content (corresponding to uncertainty given in DIN 52170-2) although the assumptions of the standard were fulfilled. If the assumptions were not fulfilled extraordinary over- or underestimations might occur. Before applying a wet chemical cement content determination on an unknown concrete a mineralogical or petrographic examination is highly recommended to identify disturbing materials. Therefore an alternative method would be preferable overcoming the before mentioned limitations.

3.2 Results from µ-XRF and image analysis

As an alternative method for determining the cement content a µ-XRF and image analysis procedure was worked out. An example of µ-XRF-mappings of a concrete slice (10 cm edge length) is given in Fig. 2. Areas with low XRF-intensity of a specific element appear darker or black. Areas with high XRF-intensity are more intensively coloured.

Fig. 2: Element-Mappings of calcium, silicon, aluminium, iron, potassium, sulphur, strontium and titan of concrete C2 with siliceous gravel (without pore filling)

In Fig. 2 the hardened cement paste can be identified especially on the calcium and sulphur mapping, because of the low concentrations of these elements in the siliceous aggregate used in concrete C2. This mapping has been captured without pore filling with $BaSO_4$. In this evaluation the pore content was approximated based on an overlay of different element-mappings e. g. calcium, silicon, iron, potassium. In such an overlay pores appear more or less dark because these elements are not present in the focal plane of the µ-XRF beam. Out of the focal plane the excitation is significantly reduced and less fluorescence intensity results. This is schematically shown in Fig.3. It also shows that a shading effect at the edge of the pores can be expected. The excitation energy is distributed on different areas depending on the angle of the X-ray beam, the detector (measuring geometry) and the geometry of the pores.

polycapillary focussing X-ray beam
detector
a) focal plane

polycapillary focussing X-ray beam
detector
b) focal plane

Fig. 3: Effect of pores on µ-XRF-measurment; Schematic visualisation of measuring in or out of the focal plane of the X-ray beam

This effect could be observed as shown in Fig. 4. Single pores with shading-effect are marked. The photo (middle) shows, that the pores have a circular form but on the mapping (left) or the segmented pores (right) the pores do not appear circular due to the shading effect.

Fig. 4: Overlay of element-mappings of calcium, silicon, iron, potassium (left), photo of the concrete slice (middle) with single marks of pores and segmented mapping using threshold algorithm „MaxEntropy“

To overcome this effect an optimised procedure was worked out, filling the pores with $BaSO_4$ powder. An example of a concrete slice before pore filling, after pore filling and the barium mapping of this slice is given in Fig. 5a, 5b, 5c, respectively.

Fig. 5a: Photo of concrete C18 without pore filling; Edge length 10 cm

Fig. 5b: Photo of concrete C18 after pore filling with $BaSO_4$; Edge length 10 cm

Fig. 5c: Barium-mapping of Fig. 3b (Concrete C18 after pore filling with $BaSO_4$); Edge length 10 cm

For the evaluation of the mappings an image analytic procedure was worked out. In a first step the RGB-images were transferred in the L*a*b colour space. The images of the lightness L* were used for the analytic process. A procedure was worked out for each type of aggregate used. The procedure is described in Table 5 briefly. For Image analysis the implemented thresholding algorithms of “ImageJ” were used to achieve a repeatable and widely user independent threshold. The results of the image analysis were compared with photos of the concrete to verify the quality of the segmentation. One example for the segmentation process for a concrete containing basaltic gravel is given in Fig. 6.

Table 5: Image analytic procedures for determining area fraction of air voids or cement paste

Type of area fraction	Characteristic elements	Image analytic procedure
Air voids (AV)	Calcium (Ca), Silicon (Si), Iron (Fe), Potassium (K)	a) Mapping in L*a*b colour space b) Mapping of Ca plus Si plus Fe plus K c) Thresholding (“MaxEntropy”)
Hardened cement paste beside siliceous gravel (SG)	Calcium (Ca) (hardened cement paste)	a) Ca-Mapping (L*) b) Thresholding (“Default”)
Hardened cement paste beside crushed limestone (CL)	Calcium (Ca) (Limestone aggregate) Silicon (Si) (single silicon rich gravels) Manganese (Mn) (single iron rich gravels)	a) Mapping in L*a*b colour space b) Mapping of Ca plus Ba c) Thresholding (“Default”) d) Resulting image minus Air Voids (AV) if single silicon or iron rich gravels are present, they might be quantified sepa-rately/additionally Silicates: e) Mapping Si f) Thresholding (“Minimum”) Iron rich gravels (including manganese as minor element): g) Mn-Mapping h) Thresholding (“MaxEntropy”)
Hardened cement paste beside basaltic gravel (BG)	Iron (Fe) (Coarse basaltic gravel) Silicon (Si) (Fine gravel) Calcium (Ca) (hardened cement paste)	Coarse gravel (basaltic) a) Fe-Mapping b) Thresholding (“Triangle”) Fine gravel (siliceous gravel) c) Mapping of Si minus Ca minus Fe d) Thresholding (“Triangle”) e) Result “Coarse gravel” plus result “Fine gravel” minus result “Air voids”

The conversion of the area fractions in weight fractions is based on Delesse's principle [22]. Thus, for isotropic distributed phases the area fraction is equal to the volume fraction. For conversion of the volume fraction of hardened cement paste $V_{hydr.}$ to the dry binder V_B the ratio of their volume fractions and the cement density needs to be known. As this information is often not available in case of retrospective analysis these values were approximated using eq. 1 (V_W is the volume fraction of water).

$$\frac{V_{hydr.}}{V_B} \approx \frac{V_B + V_W}{V_B} \qquad \textbf{eq. 1}$$

Assuming a w/c-ratio of 0.5 and a cement density of 3.0 kg/dm³ the volume fraction of the hydrated binder to the dry binder is equal to 2.5. This approximated volume ratio of 2.5 was applied to all concretes. Dividing the sum of the volume fractions of the cement paste by 2.5 the volume of the original binder can be approximated for each image. The mass fraction is calculated using the cement density. Due to the assumptions and the fact that bound water and hydration products might have another volume compared to the constituents in original condition, this can only be a rough approximation.

Fig. 6: Schematic determination of the area of hardened cement paste beside basaltic gravel (coarse) and siliceous gravel (fine); a) Iron mapping; b) Result of threshold „Triangle“ of iron mapping; c) Silicon mapping; d) Calcium mapping; e) Result of image subtraction (Si minus Ca minus Fe); f) Determining fine fraction via threshold “Triangle” of (e); g) Result of image addition of coarse and fine aggregate (b), (f); h) Air voids; i) Result of image subtraction (g) minus (h)

The results of the image analysis method are given in Fig. 7. Most of the concretes contained fly ash as a concrete addition beside the cement (see Table 3). The sum of cement and fly ash is declared as binder content.

Fig. 7: Results of the image analysis procedure

The results reveal, that the image analysis nearly shows the real binder content. Before optimisation (without pore filling with $BaSO_4$) overestimations occurred due to an underestimation of the pore content (shading effect as described before). After optimisation the results showed a better agreement with the target values even if pozzolans or different aggregates were present. It must be noted, that this method had notable uncertainties for single concretes in the current stadium. Nevertheless, currently µ-XRF measurements with image or phase analysis is a promising method for concrete analysis. In a currently running project the effect of further boundary parameters (e. g. w/b-ratio, content fine filler fraction or air content) is investigated and further evaluation strategies are worked out not based on images but on phase analyses using the spectra itself.

4. Conclusions

Two methods for determining the cement or binder content of hardened concrete were presented. The results show that for some concretes the wet chemical method can give acceptable results, if the assumptions of DIN 52170-2 are fulfilled by cements and ag-

gregates. Nevertheless, the uncertainty was for some concretes higher than ± 10% of the cement content (uncertainty given in DIN 52170-2) although the assumptions were fulfilled and extraordinary over- or underestimations might occur if not. Before applying a wet chemical cement content determination on an unknown concrete a mineralogical or petrographic examination is highly recommended to identify disturbing materials (e. g. acid soluble aggregates or acid insoluble cement constituents). As an alternative method the combination of µ-XRF and image analysis was investigated. In the current stadium this combination indicates the binder content of the investigated concretes and can be applied on concretes with several aggregates and types of cement in contrast to DIN 52170-2. It is therefore a promising approach. The concrete slices need to be prepared carefully by filling the pores with an X-ray absorbing material to identify the air voids correctly. Otherwise an overestimation of the binder content can be expected. It is yet unknown whether fine filler fractions of the concrete are identified as aggregate completely or to which extent they contribute to the apparent binder content. This question and further optimisations as well as broader systematical variations of the concrete parameters (e.g. w/b-ratio, content fine filler fraction or air content) are addressed in a running project.

Acknowledgments

The IGF project 17829 N of VDZ gGmbH was sponsored by the Federal Ministry of Economics and Energy through the Federation of Industrial Cooperative Research Associations as part of the program to promote the Joint Industrial Research (IGF) based on a decision of the German Bundestag.

Parts of this work were sponsored by the Drs. Edith and Klaus Dyckerhoff Foundation.

References

[1] Deutsches Institut für Normung, DIN EN 206-1: Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität; Deutsche Fassung EN 206:2013+A1:2016

[2] Deutsches Institut für Normung, DIN 1045-2: Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton, Teil 2: Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität ; Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1. Beuth 2014-08

[3] Splittgerber, F., Identifizierung der Zementart in Zementsteinen und die Übertragbarkeit auf Mörtel und Betone. Weimar, Bauhausuniversität: Dissertation (2012)

[4] Pfingsten, J.; Rickert, J.; Lipus, K., Estimation of the content of ground granulated blast furnace slag and different pozzolanas in hardened concrete, Constr. Build. Mater. 165, (2018), 931-938

[5] Luke, K.; Glasser, F.P., Selective dissolution of hydrated blast furnace slag cements. Cem. Concr. Res. 17, (1987) 273-282

[6] Li, S.; Roy, D.M.; Kumar, A., Quantitative determination of pozzolanas in hydrated systems of cement or Ca(OH)2 with fly ash or silica fume. Cem. Concr. Res. 15, (1985) 1079-1086

[7] Erntroy, H.C., The determination of clinker content of composite cements. ZKG 40 (5) (1987) 270-272

[8] Chinchon, J.S.; Lopez-Soler, A.; Sanchez-Reyes, A.; Ginjaume, M.; Vázquez, E.; Yagüe, A., Quantification of fly ash in cements and mortars by means of gamma spectrometry. Cem. Concr. Res. 19, (1989) 173-176

[9] Rowbottom, C.G.; Gilboy, W.B.; Hannant, D.J., Determination of cement content of cement blends using gamma-ray spectroscopy. Cem. Concr. Res. 27 (11) (1997) 1681-1690

[10] Schlorholtz, S. M.; Dubberke, W., Rapid Determination of the Fly Ash Content of Construction Materials. Cem. Concr. Aggreg. 17, (1995) 69-75

[11] Hooton, R. Doug; Rogers, C.A., Determination of Slag and Fly Ash Content in Hardened Concrete, Cem. Concr. Aggreg. 17, (1995), 55-60

[12] Snellings, R.; Salze, A.; Scrivener, K.L., Use of X-ray diffraction to quantify amorphous supplementary cementitious materials in anhydrous and hydrated blended cements. Cem. Concr. Res. 64, (2014) 89-98

[13] Xie, P.; Gu, P.; Fu, Y.; Beaudoin, J.J., Determination of Blast-Furnace Slag Content in Hardened Concrete by Electrical Conductivity Methods. Cem. Concr. Aggreg. 17, (1995) 79-83

[14] French, W.J., Determination of the ratio of pfa to portland cement in hardened concrete. Concr. 26, (1992) 43-45

[15] French, W.J., Comments on the determination of the ratio of GGBS to portland cement in hardened concrete. Concr. 25, (1991) 33-36

[16] Yio, M.H.; Phelan, J.C.; Wong, H.S.; Buenfeld, N.R., Determining the slag fraction, water/binder ratio and degree of hydration in hardened cement pastes. Cem. Concr. Res. 56 (2014) 171-181

[17] Deutsches Institut für Normung, DIN 52170-2, Bestimmung der Zusammensetzung von erhärtetem Beton; Salzsäureunlöslicher und kalkstein- und/oder dolomithaltiger Zuschlag, Ausgangsstoffe nicht verfügbar

[18] British Standards Institution, BS 1881-124, Testing concrete. Methods for analysis of hardened concrete

[19] ASTM International, ASTM C1084-10, Standard Test Method for Portland-Cement Content of Hardened Hydraulic-Cement Concrete

[20] European Committee for Standardization, CEN. Methods of testing cement, Part 2: Chemical analysis of cement ; EN 196-2:2013. Beuth 2013-10

[21] European Committee for Standardization, CEN . Determination of total organic carbon in limestone, EN 13639:2014. Beuth 2014-12

[22] Delesse, A. E. Procéde mécanique pour déterminer la composition des roches. C.R. Acad. Sci. 25 (1847) 544-545

Authors:

Johannes Pfingsten, M.Sc. johannes.pfingsten@vdz-online.de
Dr.-Ing. Jörg Rickert VDZ gGmbH
Tannenstrasse 2
40476 Duesseldorf

Ricardo Remus, Christiane Roessler, Horst-Michael Ludwig

POWER ULTRASOUND-ASSISTED CONCRETE PRODUCTION – WORKABILITY, STRENGTH DEVELOPMENT AND DURABILTY

INDRODUCTION

The requirements on the quality of concrete are steadily rising, focusing mainly on the workability, strength development and durability. Beside this, reduction of energy consumption and the carbon footprint as well as usage of alternative materials (secondary cementitious materials, SCM) should be global goals of concrete production [1, 2].

The amount of concretes fabricated in precast-concrete plants is steadily increasing branch. The main challenges in production are to increase casting cycles, reduce energy consumption and CO_2-emission during full production process while maintaining the quality and durability of concrete. Traditionally, concrete casting cycles are increased by increasing the early-strength development of concretes, allowing reuse of formworks at high frequency. For acceleration of early-strength development, concrete is exposed for several hours to heat treatment, sometimes also chemical accelerators are added or highly-reactive cements are used. This approach requires increased energy input into concrete production and is thus contradicting the aims of green concrete production. Also, from a technical point of view, heat treatment might be a critical issue, as it is known that overheating of concrete leads to a severe loss in durability. Globally, the awareness for greener concrete production is increasing and thus, there is a need for new technologies that enhance the performance of these precast-concretes using sustainable sources of energy.

Power ultrasound (PUS) is a high intensity / low frequency ultrasound wave, directly emitted into the medium. The field of influencing chemical reactions by ultrasound is called sonochemistry. Sander et al. [3] summarized the main applications of sonochemistry. The use of PUS is not very common in the concrete industry but well known in other industrial applications. Examples for segregation of particles, deagglomeration, homogenization, and for cleaning are given in [4]. The influence of PUS on cement hydration, setting and workability of cement paste has been previously investigated [5 bis 7]. It was found that cement and tricalcium silicate (as strength determining component of Normal Portland cement) hydration is accelerated by PUS. The acceleration was attributed to accelerated growth of calcium-silicate-hydrate phases, that are the product of tricalcium silicate hydration [8].

Table 1: Chemical composition of Portland cement given in wt.-%

	CEM I 42,5 R
SiO_2	21.6
Al_2O_3	4.6
Fe_2O_3	2.3
CaO	63.4
MgO	1.5
TiO_2	0.2
K_2O	1.3
Na_2O	0.3
SO_3	3.1
$CaCO_3$	3.4
LOI	2.2
Blaine [cm²/g]	4770

Application of PUS for concrete production requires the introduction of a two-step mixing process, which was recently described as suspension mixing process [9]. First, the cement, water, additives and maybe fines such as limestone powder are mixed. This suspension is sonicated for a few minutes and following to this, aggregates are added [6]. It is

Table 2: Applied mixing protocols

known that concrete mixing itself has great influence on hydration, the fresh and the hardened state concrete properties. *Julliand et al.* [10] discussed the significant influence of intensive mixing for alite and cement hydration. It was reported that enhanced mixing lead to a shorter induction period and thus accelerated hydration for both alite and cement. Further research on the influence of mixing on hydration kinetics and rheology of cement pastes was carried out by *Han and Ferron* [11, 12]. It was revealed that a faster mixing speed (according to ASTM 1738 protocol compared to ASTM 305) not only induced accelerated hydration kinetics but also compensated the hydration retarding effect of superplasticizers. *Hemalatha* [13] tested different types of mixers to improve the fresh and hardened properties of SCC. Thereby intensive mixers positively influenced both fresh and hardened concrete properties.

The present study shows that the high-energy input realised by PUS application achieves not only a very good dispersion of concrete fines but also accelerates strength development.

MATERIALS AND METHODOLOGY

Materials

Portland cement (CEM I 42,5 R European standard DIN EN 197-1) was used for the paste and concrete investigations (see Table 1 for the chemical composition). A typical precast-concrete formulation including naphthalene-sulfonate-based superplasticiser served as a base for the investigations. The concrete composition was as follows: 330 kg/m³ (554 lb/yd³) cement, a w/c-ratio of 0.47, 1.12% bwoc superplasticiser, natural river sand and gravel aggregate (0 to 16 (0.63) mm (in)).

Mixing process

Application of PUS for concrete production requires suspension mixing. Instead of traditionally mixing all dry components at first and adding water and additives thereafter, a cement suspension was mixed and sonicated. The sonicated cement paste (see Table 2) was then given in a pan mixer and mixed with the remaining aggregates and the superplasticiser. In the case of ultrasound assisted concrete mixing, a 3-step mixing process is applied as shown in Table 2. For the concrete investigations two ultrasound devices (2 x 2 kW maximum output) have been used. The cement paste was mixed in a mortar mixer for one minute and subsequently transferred to the PUS-pumping circuit. Depending on the specific energy input, the paste is pumped through the circuit several times. The specific energy input was kept constant at 10 kWh/m³ for concrete.

Paste and concrete testing

The fresh and the hardened concrete properties were investigated by means of flow table test (DIN EN 12350-5). The setting time of the cement paste and determination of the compressive strength from 8 h to 28 days were carried out in accordance with DIN EN 196-3 and DIN EN 12390-3, respectively. To determine the compressive strength, concrete cubes (100x100x100 mm³ (3.94x3.94x3.94 in³)) were cast. After 8, 10, 12, 14, 24, 48 hours and 28 days 3 cubes per sample were tested. Every experiment was repeated 3 times, leading to a total number of 9 tested cubes per sampling.

Step	conventional mixing	2-step mixing	ultrasound mixing
1	-	cement, water, super-plasticiser (and fines) are intensively pre-mixed	cement, water, superplasticiser (and fines) are mixed
2	-	-	sonication of the paste/ mortar
3	all components are mixed in one step	addition of aggregates and mixing at low speed	addition of aggregates and mixing at low speed

XRD analysis was performed on powder samples (D5000, Siemens). Hydration was stopped by solvent exchange using iso-propanol and subsequent drying at 35 °C. Microstructural characterisation was performed using an environmental scanning electron microscope equipped with a field emission gun (ESEM-FEG, XL30, Philips/FEI).

Durability investigations

Accelerated carbonation test

Carbonation behaviour of the concrete was investigated in a CO_2-chamber with 3% CO_2-concentration and 60% humidity on a concrete beam with 8 (3.15) x 8 (3.15) x 25 (9.8) cm³ (in³). After 28, 91 and 180 days a 5 cm (1.97 in) slice of the sample was split to get a fresh surface which was sprayed with indicator solution (1% phenolphthaleine) to colour the non-carbonated area. The carbonation depth was then measured by hand on three specimens per sample. The remaining surface was sealed with paraffin wax to avoid further carbonation on the cross section.

Sulphate resistance test

Sulphate resistance was determined according to German SVA-Test [14], where the length change of 3 mortar specimens stored in saturated $Ca(OH)_2$-solution compared to samples stored in Na_2SO_4-solution (29800 mg SO_4/l) were measured. Sample size is 10 x 40 x 160 mm³ (0.4 x 1.6 x 63 in³) and w/c-ratio was 0.5 for all samples, which were stored in the solutions after 14 days of hydration.

Capillary suction, internal damage and freeze-thaw test (CIF)

According to recommendations of RILEM TC 176 frost resistance of sonicated and non-sonicated concrete were determined (CIF-test). Therefore, concrete specimens with the dimensions 150 x 110 x 70 mm³ (5,9 x 4,3 x 2,8 in³) were prepared. The concretes were stored in the moulds up to 24 hours and subsequently stored in water up to 7 days. After that, dry-storage in a climate chamber (20°C/68°F and 65% RH) was done up to 21 days and after that pre-saturation took place. For that, lateral sides were sealed and then, the specimens were stored in the test container for 7 days. The test liquid was demineralized water. After pre-saturation 12-hour lasting freeze-thaw cycles were performed. Starting at +20°C (68°F) the temperature is lowered in 4 hours to -20°C (-4°F) and kept constant for 3 hours. After that, temperature is

continuously increased to 20°C (68°F) in 4 hours and kept constant for 1 hour. After several cycles ultrasound p-wave velocity is determined to evaluate internal damage. The relative dynamic modulus of elasticity is calculated from the ultrasound p-wave velocity according to RILEM TC 176.

Figure 1: Slump flow of cement paste with different treatments. Heat pulse was applied immediately after mixing (2 minutes after water addition). PUS was applied after 2, 10 and 30 minutes.

DISCUSSION OF THE TEST RESULTS

Paste Investigations

The first observable effect of the PUS-treatment is the improvement in the workability. In Figure 1 the slump flow of cement paste with and without sonication is shown. Since a sonication is linked to an introduction of heat into the cement paste, a reference sample was measured which was heated in a similar way as the sonicated samples. This was necessary to divide the effect of heat from the effect of sonication. According to Figure 1 sonication directly after mixing (PUS 2 min) will lead to increased slump flow at every measured time step. Heating up the paste has no positive influence on slump flow (heat pulse). Ongoing hydration of the cement decreases the slump flow (stiffening). If sonication is applied after 10 minutes or even 30 minutes of hydration instead of directly after mixing, the stiffening of the paste can be fully compensated after 25 and 45 minutes hydration, respectively (PUS 10 min and PUS 30 min).

Because of considerable changes in slump flow, phase composition was analysed after 30 minutes hydration by using XRD (Figure 2). Obviously, no substantial changes took place in the cement pastes phase composition. The only exception is syngenite content (mark: , which is known to have a great influence on workability [15, 15], is decreased from 2.8% (Reference) to 1.1 and 1.4% for the heated and sonicated sample, respectively. But since there is no increased slump flow of the temporary heated sample (Figure 1), the reduction of syngenite content is not solely responsible for the increased slump flow.

Figure 2: Phase composition of unhydrated cement and cement paste after 30 minutes of hydration determined by QXRD analysis. Sonication and heat pulse took place after 10 minutes hydration.
*Set regulator: gypsum + basanite + anhydrite
*Others: calcite + quartz + arcanite + portlandite + lime + periclase

Concrete Investigations

The influence of the three different mixing protocols (see Table 2) on the early-compressive strength, is displayed in Figure 4. As can be seen, an influence on the early-compressive strength can be achieved by switching from ordinary to 2-step mixing of concrete. At 14 hours, the compressive strength concretes obtained by 2-step mixing is increased to about 50% as compared to the reference concrete. If PUS is applied in the mixing process the early-compressive strength is

Figure 3: Compressive strength of concretes up 28 days in dependence of mixing protocol

increased significantly at every time step (according to t-test, 95% confidence [16]). At 14 hours, the compressive strength of PUS-concrete is about 200% increased, compared to the reference concrete.

According to Figure 3, at 1 day, the compressive strength of PUS-sample is still increased about 25% compared to the reference concrete. At 2 and 7 days, the compressive strength of the different concretes is quite similar, whereas at 28 days the compressive strength of sonicated concrete is reduced about 5 – 10%. The 2-step mixing sample exhibits equal strengths at 28 days compared to the reference sample.

Figure 4: Early-compressive strength with standard deviation of the reference concrete, 2-step mixed and PUS-concrete.

Additional to the compressive strength, scanning electron microscopy (SEM) was performed on polished sections of the reference and PUS-concrete, to evaluate if significant changes took place in the concrete matrix due to sonication. In Figure 5 the SEM-pictures are presented. As can be seen, both samples have cracks in the concrete structure, which are most likely caused by preparation of the polished sections. Figures 9 A and B further depict, that no substantial changes in the concrete structure was observed.

Durability of sonicated concrete

Reference concrete, 28 days **PUS-concrete, 28 days**

(A) (B)

Figure 5: SEM-BSE image of polished concrete section of the reference (A) and the PUS-

treated concrete (B) after 28 days.

Investigations regarding the durability of the sonicated concrete were performed, to evaluate if the increased temperature in the mixing process and the slightly decreased 28-day compressive strength have any influence on durability aspects.

Accelerated carbonation

In Figure 6 the measured carbonation depths over time are shown. As can be seen, no significant changes took place due to the different mixing protocols. After 180 days the reference concrete exhibits the greatest carbonation depth, whereas PUS and 2-step mixing are in a similar range.

Figure 6: Carbonation depths with standard deviation under accelerated conditions for the reference, the 2-step mixing and the PUS-concrete.

Sulphate resistance

A further important durability aspect is the sulphate resistance of the concretes. As a strong heat treatment of fresh concrete can cause delayed ettringite formation [17], the sulphate resistance of the mortar was investigated. In Figure 7, the length change of conventional mixed (reference) and PUS-concrete is shown. No influence regarding the mixing process on the sulphate resistance was observed. From day 14 to 90 the length change is nearly the same.

Figure 7: Length change with standard deviation of the reference and the PUS-concrete after immersion in sulphate solution. The onset of the storage represents a concrete age of 14 days.

Freeze-thaw resistance

In Figure 8, the relative dynamic modulus of elasticity as an indicator of internal damage after several frost cycles is shown. As can be seen, the overall degradation of the concrete is small. The greatest increase in internal damage was measured for the reference concrete without any treatment. The

Figure 8: Relative dynamic modulus of elasticity after several frost cycles for the reference, the 2-step-mixing and the sonicated concrete.

sonicated and the 2-step-mixed concrete exhibits only little degradations. From this, it can be concluded, that sonication of the cement paste does not negatively influence the frost resistance of the concrete.

CONCLUDING REMARKS

For integrating PUS in concrete production, mixing protocol must be changed. Instead of conventional mixing (all components at once), a 2-step mixing needs to be performed, where first cement paste is prepared and subsequently mixed with the aggregates. In the case of PUS-application, cement paste is sonicated after preparation.

It was shown that cement paste fluidity is improved by sonication. Measurements on cement paste revealed that PUS considerably increases slump flow. Once sonicated, slump flow is increased up to 45 minutes compared to reference paste. Stiffening, due to hydration of cement, can be fully compensated if sonication take place after 10 or at least 30 minutes.

Results of QXRD analysis on cement pastes revealed that after 30 minutes of hydration only syngenite content is slightly decreased for sonicated and heat-treated samples. Since syngenite content is also decreased in the heat-treated sample but without a positive effect on fluidity, syngenite content cannot be easily correlated with fluidity of cement pastes. It is assumed that dispersing effect of PUS is more effective and thus responsible for increased fluidity. A loss of workability/fluidity after prolonged (ultrasound) mixing, was described in [18], but was not observed in the present study.

Compressive strength development of a typical precast concrete formulation was shown to be significantly accelerated by PUS application. At later age (28d), only a minor influence of PUS on compressive strength of concrete was detected.

The durability of concrete with respect to carbonation, sulphate resistance and frost resistance were investigated. It was found that ultrasound-assisted concrete production do not negatively influence durability properties.

Future research will focus on activation of different types of SCM containing cements by PUS and on the possible usage of PUS as dispersing aid for nano-materials in concrete and interaction with superplasticiser.

Acknowledgements: This research was financed by research grant of German Science foundation (Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG, Grant number LU 1652/11-1).

BIBLIOGRAPHY

[1] Justnes, H.: How to make concrete more sustainable. Journal of Advanced Concrete Technology 13 (2015) 3, S. 147–154

[2] Müller, D. B., Liu, G., Løvik, A. N., Modaresi, R., Pauliuk, S., Steinhoff, F. S. u. Brattebø, H.: Carbon emissions of infrastructure development. Environmental Science and Technology 47 (2013) 20, S. 11739–11746

[3] Sander, John R G, Zeiger, B. W. u. Suslick, K. S.: Sonocrystallization and sonofragmentation. Ultrasonics sonochemistry 21 (2014) 6, S. 1908–1915

[4] Suslick, K. S. u. Price, G. J.: Applications of ultrasound to materials chemistry. Annual Review of Materials Science 29 (1999), S. 295–326

[5] Peters, S., Rößler, C., Ludwig, H.-M.: Power Ultrasound - Capability of application in mortar. In: Ibausil, 18. Internationale Baustofftagung. Weimar: Bauhaus-Univ 2012

[6] Rößler, C., Peters, S., Ludwig, H.-M.: Power ultrasound: An effective method to accelerate strength and early strength development of concrete. Proceedings. Madrid 2011 ; XIII ICCC, International Congress on the Chemistry of Cement

[7] Peters, S. u. Ludwig, H.-M. (Hrsg.): The Influence of power ultrasound on setting and strength development of cement suspensions. Weimar: Bauhaus-Universität Weimar 2017

[8] Peters, S., Kraus, M., Rößler, C., Ludwig, H.-M.: Influence of power ultrasound on fluidity and microstructure of cement suspensions. Proceedings. Madrid 2011 ; XIII ICCC, International Congress on the Chemistry of Cement

[9] Rejeb, S. K.: Improving compressive strength of concrete by a two-step mixing method. Cement and Concrete Research 26 (1996) 4, S. 585–592

[10] Juilland, P., Kumar, A., Gallucci, E., Flatt, R. J. u. Scrivener, K. L.: Effect of mixing on the early hydration of alite and OPC systems. Cement and Concrete Research 42 (2012) 9, S. 1175–1188

[11] Han, D. u. Ferron, R. D.: Effect of mixing method on microstructure and rheology of cement paste. Construction and Building Materials 93 (2015), S. 278–288

[12] Han, D. u. Ferron, R. D.: Influence of high mixing intensity on rheology, hydration, and microstructure of fresh state cement paste. Cement and Concrete Research 84 (2016), S. 95–106

[13] Hemalatha, T., Ram Sundar, K. R., Murthy, A. R. u. Iyer, N. R.: Influence of mixing protocol on fresh and hardened properties of self-compacting concrete. Construction and Building Materials 98 (2015), S. 119–127

[14] Alexander, M. G., Bertron, A. u. Belie, N. de (Hrsg.): Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments. State-of-te-art report, RILEM TC 211-PAE. RILEM-state-of-the-art reports, Bd. 10. Dordrecht: Springer 2013

[15] Rößler, C., Eberhardt, A., Kučerová, H. u. Möser, B.: Influence of hydration on the fluidity of normal Portland cement pastes. Cement and Concrete Research 38 (2008) 7, S. 897–906

[16] Siebertz, K., van Bebber, D. u. Hochkirchen, T.: Statistische Versuchsplanung. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 2017

[17] Bensted, J. (Hrsg.): Structure and performance of cements. London: Spon Press 2002

[18] Takahashi, K., Bier, T. A. u. Westphal, T.: Effects of mixing energy on technological properties and hydration kinetics of grouting mortars. Cement and Concrete Research 41 (2011) 11, S. 1167–1176

Schack, T., Begemann, C., Beyer, D., Lohaus L.

Farbtonunregelmäßigkeiten im unteren Wandbereich an Sichtbetonflächen – Interaktion zwischen betontechnologischen und bauverfahrenstechnischen Einflüssen

1. Einleitung

Die Sichtbetonbauweise wird zunehmend als architektonisches Stilmittel für repräsentative Massivbauten in Deutschland eingesetzt. Von Seiten der planenden Architekten liegt die derzeitige Präferenz bei glatten Sichtbetonflächen mit gleichmäßig heller Farbtönung. Trotz zahlreicher positiver Erfahrungen und der stetigen Weiterentwicklung der Sichtbetontechnik treten in der Baupraxis immer wieder unerwünschte Effekte an Sichtbetonflächen auf, wie z. B. Dunkelverfärbungen im unteren Wandbereich (vgl. Abb. 1). Somit kommt es bei der Erstellung von Sichtbetonbauteilen immer wieder zu Differenzen zwischen Auftraggeber und Auftragnehmer, ob die hergestellte Sichtbetonfläche den vertraglich vereinbarten Eigenschaften entspricht oder nicht, bzw. wer die Kosten für erforderliche sichtbetonkosmetische Maßnahmen zu tragen hat. Zur Vermeidung bzw. Verminderung von fleckigen Dunkelverfärbungen, die infolge winterlicher Randbedingungen entstehen, sind baupraktische Empfehlungen bekannt [1]. In der Baupraxis werden jedoch auch bei hohen Umgebungstemperaturen Verfärbungserscheinungen an Sichtbetonflächen beobachtet, insbesondere Dunkelverfärbungen im unteren Wandbereich, deren Ursachen und Entstehungsmechanismen bisher noch nicht hinreichend beschrieben sind.
Im vorliegenden Artikel werden einzelne betontechnologische und bauverfahrenstechnische Einflussfaktoren zur Entstehung von Dunkelverfärbungen im unteren Wandbereich mehrlagiger Bauteile beschrieben. Ferner werden darauf aufbauend Wechselwirkungen zwischen dem Erstarrungsfortschritt des noch nicht erstarrtem Betons und der Bauausführung aufgezeigt, die die Entstehung und Intensität dieser Verfärbungserscheinungen maßgeblich beeinflussen.

Abb. 1: Sichtbetonbauteil mit deutlicher Dunkelverfärbung im unteren Wandbereich

2. Dunkelverfärbungen im unteren Wandbereich

Flächige Dunkelverfärbungen im unteren Wandbereich bzw. der unteren Betonierlage werden in der Praxis immer wieder bei mehrlagig betonierten Sichtbetonbauteilen

beobachtet. Diese Verfärbungserscheinungen werden bisher primär auf die Bildung einer lasurartigen Schicht aus Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) auf der Betonoberfläche zurückgeführt [1, 2]. Dabei wird die $Ca(OH)_2$-Anreicherung mit einem Transport von Porenwasser durch die Entstehung eines Mikrospalts an der Schalungshaut oder infolge eines kapillaren Sogs aus der oberen in die untere Betonierlage begründet. Laborversuche zeigen jedoch, dass die Behinderung eines vertikalen Porenwassertransports lediglich zu einer zeitverzögerten Entstehung der Verfärbungen führt [3]. Ferner entstehen die Dunkelverfärbungen im unteren Wandbereich bereits im eingeschalten Zustand, nur wenige Stunden nach der Betonage [4]. Demzufolge müssen bei der Entstehung der Dunkelverfärbungen im unteren Wandbereich auch noch andere Mechanismen als die bisher beschriebenen wirken. Infolge der Auswertung von 92 wandartigen Bauteilen konnte als weiterer Einflussfaktor das verwendete Schalungssystem identifiziert werden, welches je nach Steifigkeit Vibrationen aus oberen in die unteren Betonierlagen transportiert [5]. Mit Trägerschalungen hergestellte Bauteile wiesen dabei im Mittel signifikant stärkere Verfärbungserscheinungen auf als Bauteile, die mit Rahmenschalungen hergestellt wurden.

3. Versuchsdurchführung

3.1. Versuchskonzept

Ziel der nachfolgend dargestellten Untersuchungen war es, den Einfluss einzelner bauverfahrenstechnsicher (Rüttelintensität) sowie betontechnologischer (Erstarrungsfortschritt) Parameter auf die Entstehung und Intensität von Dunkelverfärbungen im unteren Wandbereich an Sichtbetonflächen zu bestimmen und zu beurteilen. Dazu wurden die einzelnen Einflussparameter in Laboruntersuchungen an Probekörpern systematisch analysiert. Die Probekörper wurden zur Variation unterschiedlicher Steifigkeitsverhältnisse zum einen mit der Sichtbeton-Prüfschalung „Stütze [6] sowie mit einer runden Pappschalung (Ø 200 mm) hergestellt.
Das optische Erscheinungsbild aller Probekörperoberflächen wurde im Alter von 24 Stunden fotografisch dokumentiert und visuell bewertet (Farbtongleichmäßigkeit, Porigkeit, etc.). Ergänzend erfolgte die Ermittlung des verfärbten Flächenanteils der einzelnen Probekörper gegenüber Referenzprobekörpern mit Hilfe digitaler Bildanalyse in Anlehnung an [1]. Als Referenzprobekörper dienten einlagig hergestellte Probekörper, die eine einheitlich helle Farbtönung aufwiesen.

3.1. Einfluss der Rüttelintensität

Zur Untersuchung des Einflusses der Rüttelintensität wurden Probekörper mit der Sichtbeton-Prüfschalung „Stütze“ [6] zweilagig hergestellt. Die obere Betonierlage wurde nach einer Betonierpause von vier Stunden (bezogen auf den Zeitpunkt der Wasserzugabe der unteren Lage) eingebracht. Zur Variation der Rüttelintensität wurde eine Stütze (S1) gemäß DBV/VDZ-Merkblatt [7] verdichtet. Der Innenrüttler wurde zur Vernadelung beider Betonierlagen in die untere bereits eingebaute Lage ca. 15-20 cm tief eingeführt. Bei der anderen Stütze (S2) wurde der Innenrüttler lediglich in die obere frisch eingebaute Betonierlage zur Verdichtung eingeführt (vgl. Abb. 2). Die Verdichtungsdauer betrug bei allen Probekörpern und Betonierlagen 60 Sekunden. Als weiterer Parameter bezüglich der Rüttelintensität wurde die Bildung eines Mikrospalts an der Schalungshaut während des Verdichtungsvorgangs der oberen Betonierlage bzw. ein möglicher Porenwassertransport aus der oberen in die untere Betonierlage untersucht. Die Herstellung der Stütze S3 erfolgte analog zur Stütze S2. Jedoch wurde vor dem Einbau der oberen Betonierlage eine Trennlage auf den bereits eingebauten

Abb. 2: Schematische Darstellung der hergestellten Probekörper mit den dazugehörigen Verdichtungsvarianten sowie den daraus resultierenden Schwingungen

Beton aufgebracht, so dass ein Porenwassertransport von der oberen in die untere Betonierlage vollständig ausgeschlossen werden konnte (vgl. Abb. 2).

3.2. Einfluss von Betonierpausen und des Erstarrungsfortschrittes

Zur Untersuchung des Einflusses der Dauer von Betonierpausen wurden Probekörper, wie in Abschnitt 3.1 (Probekörper S1) beschrieben, hergestellt und der Einbau der oberen Betonierlage zeitlich variiert (0, 1, 3 und 4 h).
Die Untersuchung des Einflusses des Erstarrungsfortschrittes erfolgte mit einlagig hergestellten Probekörpern in einer runden Pappschalung (Ø 200 mm). Zu bestimmten Zeitpunkten in Abhängigkeit der Erstarrungsbeginns (t_{EB}) bzw. Erstarrungsendes (t_{EE}) wurde jeweils ein Probekörper erneuten Vibrationsschwingungen ausgesetzt ($t < t_{EB}$, $t \approx t_{EB}$, $t > t_{EE}$). Zur gezielten Schwingungseinleitung über die Schalungshaut, wurde lediglich grobe Gesteinskörnung auf die bereits eingebrachte Betonschicht gefüllt und die mit einem Innenrüttler für 60 Sekunden in Schwingungen versetzt. Die gezielte Beeinflussung der Erstarrung erfolgte durch die Zugabe eines Erhärtungsbeschleunigers (M2). Gemäß DIN EN 480-2 [8] wurden die Erstarrungszeiten an aus der Betonphase separiertem Mörtel bestimmt.

4. Versuchsergebnisse

4.1. Einfluss der Rüttelintensität

Abbildung 3 zeigt zum einen das optische Erscheinungsbild der Probekörper in Abhängigkeit der Rüttelintensität bzw. der Verdichtungstiefe. In Abbildung 3 ist zudem der Anteil der verfärbten Fläche der einzelnen Probekörperoberflächen in der unteren Betonierlage gegenüber dem Referenzprobekörper dargestellt. Unabhängig von der Rüttelintensität bzw. der Verdichtungstiefe ist visuell bei den Probekörpern eine Dunkelverfärbung in der unteren Betonierlage deutlich zu erkennen. Die oberen Betonierlagen zeigen hingegen jeweils eine einheitlich helle Farbtönung. Die visuelle Wahrnehmung wird durch die ermittelten Anteile der verfärbten Flächen bestätigt, unabhängig der Verdichtungstiefe liegen diese auf einem vergleichbaren Niveau (S1 = 86 % und S2 = 77 %). Die während der Vernadelung in die untere Betonierlage eingebrachte Rüttelintensität führt demnach zu keiner signifikant gesteigerten Intensität

Abb. 3: Optisches Erscheinungsbild der Probekörper in Abhängigkeit der Rüttelintensität bzw. der Verdichtungstiefe (links) und Anteil der verfärbten Fläche der unteren Betonierlage bezogen auf die Referenzfläche mit einheitlicher Farbtönung (links)

der Dunkelverfärbungen. Ferner ist in Abbildung 3 das optische Erscheinungsbild des Probekörpers S3 mit einer Abdichtung zwischen der oberen und unteren Betonierlage dargestellt. Die untere Betonierlage zeigt visuell vergleichbar starke Verfärbungserscheinungen gegenüber den Stützen S1 und S2. Der ermittelte Anteil der verfärbten Fläche zeigt mit 83 % einen vergleichbaren Wert. Demnach scheinen die über die Schalung eingebrachten Vibrationen während des Verdichtungsvorgangs der oberen Betonierlage für die Entstehung und Intensität der Dunkelverfärbungen in der unteren Betonierlage verantwortlich zu sein.

4.2. Einfluss von Betonierpausen und des Erstarrungsfortschrittes

Abbildung 4 zeigt das optische Erscheinungsbild der Probekörper in Abhängigkeit der Dauer einer Betonierpause zwischen dem Einbau der unteren und der oberen Betonierlage. Mit zunehmender Dauer der Betonierpause ist eine gesteigerte Intensität der Dunkelverfärbungen in der unteren Betonierlage deutlich erkennbar. Bei einer Dauer der Betonierpause von 4 Stunden sind visuell die stärksten Verfärbungserscheinungen feststellbar. Dagegen sind bei einer kurzen Betonierpause (1 h) visuell noch keine Verfärbungserscheinungen in der unteren Betonierlage erkennbar. Die ermittelten Anteile der verfärbten Flächen bestätigen den visuellen Eindruck (vgl. Abb. 5). Der Erstarrungsbeginn des Betons betrug im Mittel 270 Minuten. In Abbildung 5 sind dazu die Anteile der verfärbten Flächen in Abhängigkeit der auf den mittleren Erstarrungsbeginn bezogenen Zeit dargestellt. Es ist ersichtlich, dass vor allem im Stadium unmittelbar vor dem Erstarrungsbeginn ($t > 0{,}70 \cdot t_{EB}$) ein starker Zuwachs der Verfärbungserscheinungen infolge des Einbaus der oberen Betonierlage zu verzeichnen ist. Die Intensität der Verfärbungserscheinungen bei einer kürzeren Betonierpause ($t \ll t_{EB}$) sind dagegen deutlich geringer ausgeprägt.
In Abbildung 6 ist das optische Erscheinungsbild der Probekörper in Abhängigkeit des Zeitpunktes einer nachträglich eingebrachten Revibration in Verbindung mit dem Erstarrungsfortschritt dargestellt. Die Betonzusammensetzung M1 wies einen Erstarrungsbeginn von 165 Minuten und die Betonzusammensetzung M2 von 110 Minuten auf. Der Einsatz des Erhärtungsbeschleunigers führt zu einer deutlich beschleunigten

Abb. 4: Optisches Erscheinungsbild der Probekörper in Abhängigkeit der Betonierpause

Abb. 5: Anteil der verfärbten Fläche der unteren Betonierlage bezogen auf Referenzfläche mit einheitlicher Farbtönung in Abhängigkeit der Dauer der Betonierpause (links) und in Abhängigkeit der auf den mittleren Erstarrungsbeginn bezogenen Zeit (rechts)

Hydratation der Betonzusammensetzung M2 und somit zu einer früheren Erstarrung. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Probekörperoberflächen unabhängig von der Betonzusammensetzung bei einer Revibration im Bereich des Erstarrungsbeginns ($t \approx t_{EB}$) das dunkelste Erscheinungsbild aufweisen. Nach dem Erstarrungsende (t_{EE}) führen die eingeleiteten Vibrationen dagegen zu keinen starken Verfärbungserscheinungen, vereinzelt können lediglich Marmorierungen festgestellt werden. Die beschriebene visuelle Tendenz der Verfärbungserscheinungen wird durch die ermittelten Anteile der verfärbten Flächen bestätigt (vgl. Abb. 7 (links)), unabhängig von der Betonzusammensetzung ist eine deutliche Zunahme in Abhängigkeit des

Zeitpunktes der Revibration bis zum Erstarrungsbeginn (77,2 % (M1) und 81,2 % (M2)) feststellbar. Bei Revibration nach dem Erstarrungsende sind die Anteile der verfärbten Flächen mit 12,7 % (M1) und 21,8 % (M2) deutlich geringer.
In Abbildung 7 (rechts) sind die Anteile der verfärbten Flächen in Abhängigkeit der auf den mittleren Erstarrungsbeginn bezogenen Zeit dargestellt. Es ist deutlich ersichtlich, dass unabhängig von der Betonzusammensetzung die Anteile der verfärbten Flächen vergleichbare Entwicklungen aufweisen. Im Bereich des Erstarrungsbeginns führen die Revibrationen unabhängig von der Betonzusammensetzung zu vergleichbaren Verfärbungsintensitäten.
Die beschriebenen Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Zeitpunkt nachträglich über die Schalung einwirkender Vibrationen in Abhängigkeit des Erstarrungsfortschritts des Betons einen maßgeblichen Einfluss auf das Entstehungspotenzial von Dunkelverfärbungen besitzt. Wirken die Vibrationen über die Schalung zu einem sehr frühen Zeitpunkt vor dem Erstarrungsbeginn, ist der Beton noch gut verformbar und kann den erzeugten Schwingungsbewegungen der Schalung folgen. Sobald der Beton ansteift oder gar erstarrt und somit nur noch schwer verformbar ist, bewirken die erzeugten Vibrationen eine verstärkte Druck-Sogwirkung im kapillaren Porensystem und führen somit zu einem erhöhten Transport von Porenwasser aus dem Betoninneren in das oberflächennahe Betongefüge. Nach dem Erstarrungsende ist das Gefüge dagegen wohl schon so dicht und so wenig verformbar, dass kaum noch Porenwasser durch die Druckschwankungen transportiert wird.

Zeitpunkt der Revibration	ohne	~ 2 Stunden	~ 3 Stunden	~ 4 Stunden
Betonzusammensetzung M1 (Erstarrungsbeginn 165 Minuten)	ohne	$t < t_{EB}$	$t \approx t_{EB}$	$t > t_{EE}$
Betonzusammensetzung M2 (Erstarrungsbeginn 110 Minuten)	ohne	$t \approx t_{EB}$ 5 cm		$t > t_{EE}$ 5 cm

Abb. 6: Optisches Erscheinungsbild der Probekörper in Abhängigkeit des Zeitpunktes der Revibration und des Erstarrungsfortschrittes

Abb. 7: Anteil der verfärbten Fläche bezogen auf die Referenzfläche mit einheitlicher Farbtönung in Abhängigkeit des Zeitpunktes der Revibration (links) und in Abhängigkeit der auf den mittleren Erstarrungsbeginn bezogenen Zeit (rechts)

5. Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse der Laborversuche zeigen, dass sowohl betontechnologische als auch bauverfahrenstechnische Einflüsse zur Vermeidung von Dunkelverfärbungen im unteren Wandbereich zu berücksichtigen sind. Entscheidend für das Erscheinungsbild von Sichtbetonflächen sind demzufolge u. a. die Wechselwirkungen zwischen dem Hydratationsfortschritt des noch nicht erstarrten Beton und dem Schwingungsverhalten der Schalhaut, das durch die Bauausführung in Verbindung mit der Schalungskonstruktion beeinflusst wird. Zusammenfassend lassen sich aus den Ergebnissen der Laboruntersuchungen folgende Zusammenhänge beschreiben:

- Die während der Vernadelung in die unteren Betonierlagen eingebrachte Rüttelenergie führt zu keiner signifikanten Steigerung der Intensität von Dunkelverfärbungen in diesem Bereich.
- Ein kapillarer Porenwassertransport aus der oberen in die untere Betonierlage infolge eines kapillaren Sogs oder durch Bildung eines Mikrospalts zwischen Schalungshaut und Beton kann nicht als maßgeblicher Mechanismus zur Entstehung von Dunkelverfärbungen im unteren Wandbereich angesehen werden.
- Die während der Verdichtung der oberen Betonierlage über die Schalungskonstruktion übertragenen Vibrationen sind offensichtlich für die Entstehung und Intensität der Dunkelverfärbungen im unteren Wandbereich verantwortlich.
- Der Zeitpunkt nachträglich einwirkender Vibrationen aus folgenden Schüttlagen über die Schalung in Verbindung mit dem Erstarrungsfortschritt des Betons besitzt einen maßgeblichen Einfluss auf das Entstehungspotenzial von Dunkelverfärbungen im unteren Wandbereich.

Weiterhin kann festgehalten werden, dass nicht nur die Dauer einer Betonierpause als ein bestimmender Parameter zur Entstehung von Dunkelverfärbungen im unteren Wandbereich einzuordnen ist. Vielmehr sind die Wechselwirkungen zwischen dem

Erstarrungszustand des bereits eingebauten Betons und den bauverfahrenstechnischen Einflüssen (u. a. Rüttelintensität) in Verbindung mit Schalungseigenschaften (u. a. Steifigkeit) während des Einbaus oberer Betonierlagen von entscheidender Bedeutung. Demzufolge ist eine Berücksichtigung von betontechnologischen, schalungs- sowie bauverfahrenstechnischen Einflüssen vor allem für mehrlagig herzustellende wandartige Sichtbetonbauteile zur Vermeidung von Dunkelverfärbungen im unteren Wandbereich von entscheidender Bedeutung.

6. Literatur

[1] Strehlein, D.: *Fleckige Dunkelverfärbungen an Sichtbetonoberflächen*. Dissertation, 2012. München

[2] Strehlein, D.; et al.: *Neue Erkenntnisse zur Verringerung von Dunkelverfärbungen an Sichtbetonoberflächen*. Beton, vol. 5, pp. 176 – 181, 2013

[3] Lohaus, L.; Steinhäuser, H.: *Kriterien für die Eignung eines Betons zur Herstellung von Sichtbeton,* beton, vol. 5, pp. 190 – 196, 2016

[4] Lohaus L.; Schack, T.; Cotardo, D.: *Die Kunst der Sichtbetontechnik*, Beton - und Stahlbetonbau, vol. 112, pp. 3 – 11, 2017

[5] Kreissig, A.: *Untersuchungen zu nicht witterungsbedingten Verfärbungen an Sichtbetonoberflächen*, Masterarbeit, Institut für Baustoffe und TPA GmbH Gesellschaft für Qualitätssicherung und Innovation, 2016 (unveröffentlicht)

[6] Lohaus, L.; Gläser, T.; Fischer, K.: *Betonentwurf und Prüfkonzepte für anspruchsvolle Sichtbetonbauwerke*, beton, vol. 4, pp. 118 – 123, 2013

[7] Deutscher Beton- und Bautechnik-Verein E.V./Verein Deutscher Zementwerke e.V.: *Merkblatt „Sichtbeton“*, Juni 2015

[8] DIN EN 480-2: *Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel - Prüfverfahren - Teil 2: Bestimmung der Erstarrungszeit*, Beuth Verlag, 2006

Ansprechpartner:

Tobias Schack, M.Sc. t.schack@baustoff.uni-hannvoer.de
Leibniz Universität Hannover
Appelstraße 9A, 30167 Hannover

Autoren/ Authors: Severins, K.; Müller, Ch.; Reformat, M.; H.-M. Ludwig

Granulometrische Einflüsse von Zementen auf die Dauerhaftigkeit von Beton

1. Einleitung / Introduction

Die VDZ gGmbH und das F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde haben in einem gemeinsamen Forschungsvorhaben Zemente mit den Hauptbestandteilen Portlandzementklinker, Kalkstein, Hüttensand und Flugasche hergestellt und die granulometrischen Eigenschaften der Zemente bzw. ihrer Hauptbestandteileuntersucht. Die Untersuchungsergebnisse wurden den dauerhaftigkeitsrelevanten Betoneigenschaften gegenübergestellt.

Das Forschungsprojekt "Granulometrie der Zementhauptbestandteile - Auswirkungen auf die Dauerhaftigkeit von Betonen mit kalksteinhaltigen Zementen" (IGF-Nr. 17853 BG) wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) über die AiF gefördert.

2. Hintergrund und Ziele / Background and aims

Ziel des Forschungsvorhabens war die Erarbeitung von Hinweisen zur Herstellung kalksteinhaltiger Zemente mit Zusammensetzungen nach DIN EN 197-1 sowie mit Zusammensetzungen außerhalb der Norm, die die in Deutschland (Zulassungsverfahren des Deutschen Instituts für Bautechnik, DIBt) geforderten dauerhaftigkeitsrelevanten Parameter (Verfahren und Kriterien) erfüllen, die ebenfalls Eingang gefunden haben in das Europäischen Bewertungsdokument EAD 150001-00-0301 sowie in die Verfahrensgrundsätze CEN TR 16563 Anhang B.

Es wurden Untersuchungen zum Einfluss der granulometrischen Eigenschaften (z. B. der Korngrößenverteilung) der Zementhauptbestandteile bzw. zum Einfluss der Packungsdichte der Zemente auf die Dauerhaftigkeit der hieraus hergestellten Betone durchgeführt. Die Ermittlung der Zementeigenschaften erfolgte gemäß den Definitionen der DIN EN 197-1. Dies bedeutet z. B. für die Druckfestigkeit, dass diese bei konstantem Wasserzementwert (w/z) ermittelt wurde. Die Dauerhaftigkeitsprüfungen folgten der Logik aus Zulassungsverfahren, wonach diese in konstanten Grenzrezepturen nach DIN EN 206-1 / DIN 1045-2 durchgeführt werden. Das bedeutet, dass die durch eine verbesserte Packungsdichte bei vergleichbaren Verarbeitungseigenschaften denkbare Verringerung des Wassergehaltes nicht in Ansatz gebracht wurde. Eine Anpassung (Verringerung) des Wasserzementwertes zum Erreichen einer Zulassungsfähigkeit erfolgte somit nicht.

3. Vorgehensweise / Approach

Es wurden vorrangig CEM II/B-LL-Zemente mit 35 M.-% Kalkstein sowie CEM II/B-M-Zemente mit 25 M.-% Kalkstein und 10 M.-% Hüttensand bzw. Flugasche hergestellt. Der überwiegende Teil der Versuchszemente wurde durch getrenntes Mahlen der Hauptbestandteile und anschließendes Mischen mit einem mehlfeinen Sulfatträger erzeugt. Portlandzementklinker, Kalkstein und Hüttensand wurden jeweils in zwei Mahlfeinheiten sowie in breiter bzw. in enger Korngrößenverteilung verwendet. Flugasche wurde im mehlfeinen Originalzustand sowie im vollständig bzw. im selektiv gemahlenen Zustand eingesetzt. Bei Variation der granulometrischen Parameter blieb die stoffliche Zusammensetzung des Zements jeweils konstant.

Tab. 1:
Granulometrische Beschreibung der labortechnisch aufbereiteten Hauptbestandteile

Haupt-bestandteil	Mahlfeinheit nach Blaine	RRSB Steigungsmaß n	Mahlaggregat / Betriebsweise
	[cm²/g]	[-]	
Portlandzementklinker (K)			
grob breit	ca. 3800 - 4000	nicht bestimmt	diskontinuierliche Kugelmühle
fein breit	ca. 4800 - 5000	nicht bestimmt	
grob eng	ca. 3800 - 4000	ca. 1,0 - 1,1	kontinuierliche Wälzmühle
fein eng	ca. 4800 - 5000	ca. 1,0 - 1,1	
Hüttensand (S)			
grob breit	ca. 3900 - 4100	nicht bestimmt	diskontinuierliche Kugelmühle
fein breit	ca. 4900 - 5100	nicht bestimmt	
grob eng	ca. 3900 - 4100	ca. 1,1	kontinuierliche Wälzmühle
fein eng	ca. 4900 - 5100	ca. 1,2	
Flugasche (V)			
Originalzustand	ca. 4000	ca. 0,80 - 0,85	
selektiv gemahlen	ca. 6000	ca. 0,99 - 1,00	kontinuierliche Kugelmühle mit Sicher
vollständig gemahlen	ca. 6000	ca. 1,05 - 1,06	
Kalkstein (LL)			
grob gemahlen	ca. 4500	nicht bestimmt	kontinuierliche Wälzmühle
fein gemahlen	ca. 7500	nicht bestimmt	diskontinuierliche Kugelmühle

4. Ergebnisse / Results

Es konnte gezeigt werden, dass die Packungsdichten der CEM II/B-LL- bzw. CEM II/B-M-Zemente von der Korngrößenverteilung ihrer Hauptbestandteile beeinflusst werden.

Da der Wertebereich von Packungsdichten mehlfeiner disperser Systeme eng begrenzt ist, lagen die Packungsdichten der in diesem Projekt untersuchten Zemente in Größenordnungen zwischen 0,42 (geringe Packungsdichte) und 0,52 (hohe Packungsdichte). Wurde z. B. ein Klinker hoher Mahlfeinheit (ca. 5000 cm^2/g nach Blaine) und enger Korngrößenverteilung (n > 1,0 nach RRSB) mit einem Anteil von 65 M.-% eingesetzt, so wurden in den Zementen geringe Packungsdichten (< 0,46) erreicht.

Abb. 1: Experimentell bestimmte Packungsdichte der CEM II/B-LL-Zemente mit 35 M.-% Kalkstein konstanter Mahlfeinheit in Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung (KGV) des Klinkers

Für die Untersuchungen an Betonen, Feinbetonen und Normmörteln wurden Zemente ausgewählt, die sich in ihrer Packungsdichte entsprechend unterschieden.

Die Ergebnisse zeigen, dass an Zementen mit Packungsdichten > 0,48 vergleichsweise geringe Werte für den Wasseranspruch gemäß EN 196-3 und die Normfestigkeiten (w/z = 0,50) gemäß EN 196-1 ermittelt wurden. Wurde die Packungsdichte der Zemente auf < 0,46 verringert, nahmen die Werte für Wasseranspruch und Normfestigkeit deutlich zu. Dementsprechend wurde auch die Verarbeitbarkeit der Frischbetone beeinflusst: Bei w/z = 0,50 wurden z. T. steife Konsistenzen festgestellt, wenn Zemente mit geringer Packungsdichte verwendet wurden.

Feinbetone, die nach einer Vorlagerung von 7 Tagen gemäß des Europäischen Bewertungsdokuments EAD 150001-00-0301, Verfahren lfd. Nr. 15, Methode C_{dcr} untersucht

wurden, wiesen in Abhängigkeit vom Prüfalter umso höhere Carbonatisierungstiefen auf, je höher die Packungsdichte der Zemente war.

Abb. 2: Carbonatisierungstiefe an Feinbetonen (w/z = 0,50) im Prüfalter von 148 Tagen in Abhängigkeit von der experimentell bestimmten Packungsdichte der Zemente, Vorlagerung 7 Tage

Die Untersuchungen an Betonen mit w/z = 0,60 und Luftporenbetonen mit w/z = 0,50 zeigten, dass der Frostwiderstand (Methode FT_{cube} gemäß Verfahren lfd. Nr. 17 EAD 150001-00-0301) und der Frost-Tausalz-Widerstand (Methode FTS_{CDF} gemäß Verfahren lfd. Nr. 18 EAD 15001-00-0301) mit abnehmender Packungsdichte der Zemente z. T. deutlich zunehmen und die entsprechenden Beurteilungskriterien (DIBt, BAW) für Abwitterungen eingehalten werden können.

Zudem kann auch der im CIF-Test (Capillary suction, Internal damage and Freeze-thaw test / Methode FT_{CF} gemäß Verfahren lfd. Nr. 17 EAD 150001-00-0301) ermittelte relative dynamische E-Modul der Betone (w/z = 0,50) – der als Maß der inneren Schädigung gilt – über die Packungsdichte der Zemente beeinflusst werden und Werte gemäß der Beurteilungskriterien für den Wasserbau (BAW) erzielen.

Abb. 3: Abwitterungen der Betone nach 100 Frost-Tau-Wechseln (FTW) im Würfelverfahren (z = 300 kg/m³, w/z = 0,60) in Abhängigkeit von der Packungsdichte der Zemente

Abb. 4: Relativer dynamischer E-Modul der Betone nach 28 Frost-Tau-Wechseln (FTW) im CIF-Test (z = 320 kg/m³, w/z = 0,50) in Abhängigkeit von der Packungsdichte der Zemente

Auf den Chlorideindringwiderstand der Betone (Methode D_{mig} gemäß Verfahren lfd. Nr. 16 EAD 150001-00-0301) hatte die Packungsdichte der hier untersuchten Zemente keinen nennenswerten Einfluss. Wurden die Hauptbestandteile Hüttensand bzw. Flugasche gezielt aufbereitet und mit vergleichsweise hoher Feinheit bzw. enger Korngrößenverteilung eingesetzt, so erreichten die Chloridmigrationskoeffizienten der CEM II/B-M-Betone (w/z = 0,50) Werte deutlich unterhalb des Zulassungskriteriums des DIBt ($D_{mig} \leq 25 \times 10^{-12}$ m^2 / s).

Die Übertragbarkeit bzw. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde an einigen Zementen aus anderen Herstellverfahren sowie mit anderen Zusammensetzungen bestätigt. Die Erfahrungen sollten in weiterführenden Untersuchungen an Betonen konstanter Verarbeitbarkeit bzw. mit angepassten Wasserzementwerten (w/z ≠ konstant) unter Verwendung von granulometrisch optimierten Zementen mit hoher Packungsdichte überprüft werden.

Literatur / References

[1] VDZ gGmbH: Schlussbericht zum Forschungsvorhaben "Granulometrie der Zementhauptbestandteile - Auswirkungen auf die Dauerhaftigkeit von Betonen mit kalksteinhaltigen Zementen" (IGF-Nr. 17853 BG). Düsseldorf 2017

[2] Palm, S.: Optimierung der Raumausfüllung und der Komponentenverteilung von Multikompositzementen. Clausthal-Zellerfeld: Papierflieger 2009

[3] Reschke, T.: Der Einfluss der Granulometrie der Feinstoffe auf die Gefügeentwicklung und die Festigkeit von Beton. Düsseldorf: 2001

Ansprechpartner / Author

Dipl.-Ing. Katrin Severins
katrin.severins@vdz-online.de
VDZ gGmbH
Betontechnik
Tannenstraße 2
40476 Düsseldorf

Spörel, F.

Anwendung eines Prüfverfahrens zur Ermittlung der Sedimentationssensibilität von Rüttelbeton

1. Einleitung

Die Entmischung von Frischbeton ist seit einigen Jahren in verschiedenen Baubereichen zunehmend in den Fokus gerückt. Auch im Verkehrswasserbau sind Probleme aufgetreten [1]. Bei der Entmischung von Frischbeton steht die Sedimentation der groben Gesteinskörnung im Bauteil derzeit im Blickpunkt. Derartige Entmischungsprozesse können sich negativ auf Festigkeits-, Verformungs- und Dauerhaftigkeitseigenschaften des Betons im Bauteil auswirken.

Im Vergleich zum Selbstverdichtenden Beton (SVB) wird bei Rüttelbeton die Entmischung nicht nur durch den Beton selbst beeinflusst. Der Verdichtungsvorgang kann große Streuungen hinsichtlich Intensität und Dauer aufweisen. Anders als die Konsistenz und der Luftgehalt kann ein Beton derzeit nicht mit einem Prüfverfahren hinsichtlich seiner Sedimentationssensibilität beschrieben werden. Beim aktuell vorrangig angewendeten Versuch zur Ermittlung der Sedimentationssensibilität von Rüttelbeton handelt es sich um eine Adaption des Auswaschversuches der SVB-Richtlinie des DAfStb aus dem Jahr 2003 [2]. Das Verfahren wird in auf Rüttelbeton adaptierter, aber unterschiedlich gehandhabter Form zur Untersuchung von Rüttelbetonen eingesetzt [3, 4]. In den letzten 3 Jahren wurde das Verfahren im Bereich des Verkehrswasserbaus in der Praxis eingesetzt [5]. Die dort gewonnenen Erfahrungen und fortschreitende Erkenntnisse der Forschung haben das Potential, aber auch erforderliche Verfahrensoptimierungen aufgezeigt.

2. Zielsetzung und Untersuchungskonzept

Ein Prüfverfahren zur Beschreibung der Sedimentationssensibilität von Frischbeton kann verwendet werden, um den Beton bzw. eine bestimmte Betoneigenschaft zu charakterisieren. In einem nächsten Schritt können dann Grenzwerte zur Erfüllung gewünschter Eigenschaften festgelegt werden. Bei Rüttelbeton ist die im Prüfverfahren eingebrachte Rüttelenergie ein entscheidender Parameter. Ziel aktueller Untersuchungen ist die Erarbeitung einer geeigneten Prüf- und Auswertemethodik. Zu diesem Zweck erfolgen in der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) Untersuchungen an Rüttelbetonen ohne und mit künstlichen Luftporen bei verschiedener Verdichtungsintensität. Parallel bearbeiten der Lehrstuhl für Baustofftechnik der Ruhr-Universität Bochum und das Institut für Baustoffe der Leibnitz Universität Hannover durch die BAW, den BTB, den DAfStb sowie den DBV geförderte Untersuchungen.

3. Grundlagen

Durch das Rütteln des Frischbetons verändern sich die rheologischen Kennwerte. Die Fließgrenze wird herabgesetzt [6] und der Beton wird verdichtet. Dazu ist eine bestimmte Energie erforderlich, die insbesondere auch von den Betoneigenschaften und der Betonzusammensetzung abhängig ist. Frequenz und Amplitude bzw. Beschleunigung unter Last sind die Parameter des Rüttelgerätes, welche neben der Rüttelzeit die Verdichtung des Betons beeinflussen. Eine Kenngröße allein reicht nicht aus, um die Intensität zu beschreiben [7]. Eine kompakte Zusammenfassung der Erkenntnisse zur Betonverdichtung enthält [8].

Die auf den Beton einwirkende Energie fasst die Einflüsse aus Frequenz, Beschleunigung und Zeit zusammen und wird in [9] nach Gleichung 1 berechnet. Bei einer Sinusschwingung kann die Amplitude A entsprechend Gleichung 2 aus der Beschleunigung berechnet werden.

$$W_m = \frac{a_{max}^2 \cdot t}{16 \cdot \pi^4 \cdot f} \quad (1)$$

W_m eingetragene Energie in $\frac{J}{kg}$
a_{max} maximale Beschleunigung in m/s²
f Frequenz in 1/s
t Verdichtungszeit in s

$$A = \frac{a}{(2 \cdot \pi \cdot f)^2} \quad (2)$$

A Amplitude in m
a Beschleunigung in m/s²
f Frequenz in 1/s

Zur Vermeidung von Fehlstellen bei zu geringer oder einer Betonentmischung bei zu intensiver Verdichtung ist eine Abstimmung der Parameter auf den Beton erforderlich [10, 11]. DIN 1045-2 [12] und DIN EN 13670 [13] enthalten zum Thema Betonentmischung keine konkreten Regelungen.

Für die Durchführung von Laboruntersuchungen kommt den Geräteparametern eine bedeutende Rolle zu, damit im Laborversuch praxisrelevante Randbedingungen abgebildet werden und eine Differenzierung zwischen Betonen möglich ist. Während die Literaturauswertung in [8] für Innenrüttler Frequenzen um die 200 Hz als angemessen darstellt, sind bei Rütteltischen Beschleunigungen zwischen etwa 20 und 40 m/s² bei gefüllter Form zur Verdichtung erforderlich, der optimale Frequenzbereich liegt zwischen 50 und 100 Hz. Eine Umsetzungen dieser Kennwerte findet sich in DIN EN 12390-2 [14], die zur Prüfkörperherstellung Innenrüttler und Rütteltische mit einer Mindestfrequenz von 120 Hz bzw. 40 Hz fordert.

4. Sedimentationsgerät

4.1 Geräteaufbau

In Zusammenarbeit mit einem Gerätehersteller erfolgte die Konzeption eines Gerätes, das einen Rütteltisch mit einer Fixierung des dreiteiligen Sedimentationsrohres kombinierte. Untersuchungen in der BAW haben zu Geräteoptimierungen und schließlich dem aktuell verwendeten Gerät geführt (Bild 1) [15].

Bild 1: Sedimentationsgerät

Die Frequenz kann im Bereich zwischen 40 und 100 Hz variiert werden. Der dreiteilige Zylinder wird über eine Klemme in das Gerät eingespannt.

4.2 Beschleunigungsmessungen

Zur Überprüfung der Verdichtungsintensität wurden zu Beginn Messungen mit Triaxial-Beschleunigungsaufnehmern mit einem Messbereich von 60 g durchgeführt [15]. Die Sensoren wurden auf dem Rütteltisch sowie dem oberen Halterungsring angebracht (Bild 1) und Messungen bei verschiedenen Frequenzen mit eingespanntem, gefülltem Zylinder durchgeführt. Bild 2 zeigt exemplarisch Messdaten bei einer Frequenz von 50 Hz. Hier liegt eine relativ gleichmäßige Sinusschwingung vor.

Bild 2: Beschleunigungsmessung mit aufgespanntem Zylinder (50 Hz) [15]

Untersuchungen zur Auswirkung der Anzugskraft auf das Frequenzspektrum haben bei nur leichtem Anziehen der Befestigungsschrauben zahlreiche, teils energiereiche Oberwellen gezeigt (Bild 3, links). Diese ließen sich mit steigender Anzugskraft der Schrauben weitgehend vermeiden (Bild 3, rechts). Daraufhin wurde der Zylinder mit einem Drehmomentschlüssel und einem Anzugsmoment von 12 Nm befestigt.

Bild 3: Auswirkung der Anzugskraft der Befestigungsschrauben auf das Frequenzspektrum [15]

Die Zusammenfassung der Ergebnisse in z-Richtung (Bild 1) und die entsprechend Gleichung 1 und 2 berechnete Energie und Amplitude in z-Richtung enthält Tab. 1. In y-Richtung wurden vergleichbare Größenordnungen ermittelt, in x-Richtung betrugen die Beschleunigungen etwa 20 bis 30 % der z-Richtung. Messungen direkt auf der Rüttelplatte ohne Zylinder ergaben weit höhere Beschleunigungen sowie neben der Hauptfrequenz auch teils zahlreiche maßgebliche Oberwellen [15]. Für repräsentative Aussagen zur Intensität der Einwirkung sind zwingend Messungen unter der maßgeblichen Last erforderlich.

Nach Tab. 1 liefert beispielsweise eine Verdichtung mit dem hier verwendeten Gerät bei 48,8 Hz für 120 Sekunden einen vergleichbaren Energieeintrag wie eine Verdichtung bei 94,5 Hz für 15 Sekunden. Dies stellt eine Vereinfachung dar, da ausschließlich die z-Richtung betrachtet ist und unterschiedliche Anlaufzeiten bis zum

Erreichen der Beschleunigungskennwerte nicht berücksichtigt sind. Die Anlaufzeiten betrugen zwischen 1 s bei 48,8 Hz und 3 s bei 94,5 Hz [15]. Die Kennwerte für W_m in Tab. 1 liegen im unteren Bereich des in [9] untersuchten Energiebereiches.

Tab. 1: Ergebnisse der Beschleunigungsmessungen (Z-Richtung, Mittelwerte)

IST-Frequenz	a_z	s_z	$W_{m,z}$ nach … s			
			15	45	90	120
Hz	m/s²	mm	J/kg			
48,8	21	0,23	0,09	0,27	0,53	0,71
71,4	50	0,25	0,34	1,01	2,02	2,69
94,5	87	0,25	0,77	2,31	4,63	6,17

5 Laboruntersuchungen

5.1 Betonzusammensetzung und Frischbetoneigenschaften

Es wurden Untersuchungen an zwei Betonzusammensetzungen durchgeführt, welche in der Sedimentationssensibilität einen deutlichen Unterschied erwarten ließen. In vorangegangenen Untersuchungen in der BAW und der TU Braunschweig wurde eine unterschiedliche Sedimentationssensibilität sowie rheologische Kenngrößen zwischen Betonen ohne und mit künstlichen Luftporen festgestellt [16]. Zur Abbildung einer großen Bandbreite der Sedimentationssensibilität wurde daher in den aktuellen Untersuchungen ein Beton ohne und mit künstlichen Luftporen untersucht. Es kamen die gleichen Betone und Ausgangsstoffe mit gleichen Frischbetoneigenschaften wie bei den genannten Untersuchungen in Bochum und Hannover zum Einsatz (Tab. 2).

Tab. 2: Betone und Eigenschaften

Parameter	Einheit	Beton	
		BM1	BM2
CEM II/A-S 42,5 R	kg/m³	270	270
Flugasche		70	70
Wasser		164	149
Sand 0/2		668	644
Kies 2/8		254	245
Kies 8/16		454	438
Kies 16/32		456	440
Dichte		2336	2256
Zielluftgehalt	Vol.-%	1,0	5,0
Äquivalenter w/z-Wert	-	0,55	0,50
Leimgehalt	dm³/m³	284	269
Mehlkorngehalt	kg/m³	346	344
Mittleres Ausbreitmaß[1)]	mm	498	503
Mittlerer Luftgehalt[1)]	Vol.-%	1,0	6,4

1) zum Prüfzeitpunkt des Auswaschversuches

5.2 Auswaschversuch für Rüttelbeton

Die Entnahme einer repräsentativen Probe ist bei diesem Versuch von besonderer Bedeutung. Nach vollständiger Befüllung des dreiteiligen Zylinders wurde dieser mit einem Stahllineal abgezogen und auf dem Sedimentationsgerät fixiert. Zur Sicherstellung gleichbleibender Frischbetoneigenschaften wurde mit 6 Zylindern gearbeitet, welche nacheinander befüllt wurden. Anschließend erfolgte die unmittelbar

aufeinander folgende Verdichtung der Zylinder mit der vorgesehenen Prüffrequenz und Verdichtungszeit. Nach Versuchsende wurde das Absetzmaß a des Betons im Zylinder gemessen (Bild 4). Bei den Untersuchungen im Baustofflabor der BAW betrug das Absetzmaß im Mittel 8 mm für den Beton BM1 und 5 mm für BM2 bei einer Konsistenz von 500 mm. Für BM1 wurden zusätzliche Versuche bei einer Konsistenz von 400 mm durchgeführt, die zu einem mittleren Absetzmaß von 36 mm geführt haben [17].

Bild 4: Absetzmaß bei einer Konsistenz des Betons von 500 mm

Der Beton der einzelnen Segmente wurde anschließend über einem Sieb ausgewaschen. Im Rahmen der Untersuchungen wurde größtenteils ein Sieb mit einer Sieböffnung von 8 mm oder 11,2 mm verwendet. Die Masse der Gesteinskörnung wurde aufgezeichnet und für das obere Drittel entsprechend Gleichung 3 um das Absetzmaß korrigiert. Aus der korrigierten Masse des obersten Segmentes und den übrigen beiden Segmenten wurde die mittlere Masse grober Gesteinskörnung nach Gleichung 4 berechnet. Die prozentuale Grobkornabweichung Δmi im einzelnen Segment vom mittleren Grobkornanteil wurde auf 0,1 % nach Gleichung 5 berechnet.

$$m_{1,korr}=\frac{m_1}{1-\frac{a}{150}} \tag{3}$$

$$\bar{m}=\frac{1}{3}\left(m_{1,korr}+m_2+m_3\right) \tag{4}$$

$$\Delta m_i=\left(\frac{m_i}{\bar{m}}-1\right)\cdot 100 \tag{5}$$

Mittels Trockensiebungen der ausgewaschenen Gesteinskörnung auf Sieben mit einem Durchmesser von 8, 11,2 und 16 mm wurde eine weiterführende Analyse des Sedimentationsverhaltens der unterschiedlichen Kornfraktionen vorgenommen. Für einen visuellen Abgleich wurden bei ausgewählten Prüfungen Festbetonrohre mit gleichen Abmessungen und gleichen Verdichtungsrandbedingungen wie beim Auswaschversuch hergestellt und nach ausreichender Erhärtung entlang der Zylinderachse aufgesägt, um eine visuelle Auswertung vornehmen zu können. Die Grobkornsedimentation ΔA_i wurde über eine bildanalytische Auswertung der Flächenanteile der angeschnittenen Gesteinskörnung mit einer Mindestabmessung von 8 mm an den Festbetonrohren entsprechend der Gleichungen 6 und 7 ermittelt.

$$\bar{A}=\frac{1}{3}\left(A_1+A_2+A_3\right) \tag{4}$$

$$\Delta A_i=\left(\frac{A_i}{\bar{A}}-1\right)\cdot 100 \tag{5}$$

6. Ergebnisse

6.1 Zusammenhänge zwischen Verdichtungszeit und Sedimentationsmaß

Für die beiden untersuchten Betone wurde das Sedimentationsmaß bei verschiedenen Frequenzen in Abhängigkeit der Rüttelzeit ermittelt. Durch die Siebung der

Gesteinskörnung erfolgte eine Auswertung in Abhängigkeit der Korngrößenbereiche der Gesteinskörnung, hier dargestellt für die Siebe 8 und 16 mm [17].

Bild 5: Sedimentationsmaß in Abhängigkeit von Zeit und Auswaschsieb, 50 und 75 Hz

Die Ergebnisse der Gesamtrückstände auf den Sieben sind in Bild 5 exemplarisch für die Mittelwerte zu jedem Prüfzeitpunkt für die Frequenzen 50 und 75 Hz dargestellt, da zwischen diesen die größten Unterschiede für die Betone festgestellt wurden. Entsprechende Auswertungen für 100 Hz liegen in [17] vor. Die wesentliche Erkenntnis ist, dass bei einer Frequenz von 50 Hz im Gegensatz zu 75 Hz keine markanten Unterschiede zwischen beiden Betonen vorliegen. Der LP-Beton zeigt bei 75 Hz eine wesentlich höhere Sedimentationsgeschwindigkeit der groben Gesteinskörnung. Bild 6 stellt die Ergebnisse differenzierter über eine getrennte Korngruppenauswertung dar. Bei BM1 sedimentiert die Gesteinskörnung unabhängig von der Frequenz bis zu einem Größtkorn von 16 mm nicht nennenswert. Die Korngruppe 16/32 sedimentiert bei 75 Hz bei langen Verdichtungszeiten. Bei Beton BM2 sedimentiert bei 75 Hz die gesamte grobe Gesteinskörnung, mit der deutlich höchsten Sinkgeschwindigkeit jedoch die Korngruppe 16/32. Bei 50 Hz ist lediglich für die Korngruppe 16/32 eine Sedimentation feststellbar. Die geringe Differenzierung bei 50 Hz ist ggf. mit den Erläuterungen aus [8] erklärbar. Danach werden mindestens 50 Hz und Beschleunigungen von 20 bis 40 m/s^2 empfohlen. Diese Randbedingungen werden hier nur knapp eingehalten.

Bild 6: Sedimentationsmaß in Abhängigkeit von Zeit und Auswaschsieb, 50 und 75 Hz

6.2 Zusammenhänge zwischen Verdichtungsenergie und Sedimentationsmaß

Die Kennwerte der Energie W_m bei unterschiedlichen Frequenzen und Rüttelzeiten ermöglichen eine gemeinsame Darstellung aller Versuchsergebnisse, exemplarisch

dargestellt für die Korngruppe 16/32 (Bild 7). Es deutet sich an, dass diese Abschätzung der Verdichtungsenergie das Sedimentationsverhalten mit grundsätzlich vergleichbaren Zusammenhängen wie in [9] abbilden kann. Bei vergleichbarer Energie W_m liegen bei unterschiedlicher Verdichtungszeit, Frequenz und Beschleunigung vergleichbare Sedimentationsmaße für beide Betone vor. Ungenauigkeiten liegen möglicherweise an der groben Abschätzung der Energie nur über die z-Achse.

Bild 7: Zusammenhang zwischen Energie W_m und Sedimentationsmaß

6.3 Zusammenhänge zwischen Sedimentationsmaß am Frisch- und Festbeton

In einem weiteren Schritt wurde die Übertragbarkeit der Ergebnisse des Auswaschversuches auf den Festbeton untersucht. Die Festbetonauswertung erfolgte an aufgesägten Rohren entsprechend Gleichungen 4 und 5. Die Zusammenhänge sind in Bild 8 ergänzt um einen visuellen Eindruck der Schnittflächen dargestellt. Für die Frischbetondaten wurde jeweils die Auswertung auf dem 8-er, 11,2-er und 16-er Sieb dargestellt. Die Festbetonauswertung bezieht sich auf angeschnittene Körner mit Mindestabmessungen von 8 mm. Der grundsätzliche Zusammenhang ist vorhanden. Tendenziell lagen bei der Festbetonauswertung bei Sedimentationsmaßen etwa unter 40 % geringere Werte als im Auswaschversuch vor.

Bild 8: Zusammenhang zwischen Sedimentationsmaß am Frisch- und Festbeton, Beispiel Festbetonschnittbild

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Sedimentationssensibilität von Rüttelbeton ist derzeit ein wichtiger Teilaspekt der Gesamtthematik „Robuste Betone“, welcher über aktuell angewendete und genormte

Prüfverfahren nicht beschrieben werden kann. Ein Prüfverfahren, welches diese Eigenschaft charakterisieren kann, ist derzeit Gegenstand zahlreicher Forschungsaktivitäten. Die BAW beteiligt sich aktiv über eigene Untersuchungen und Initiativen sowie der Förderung von Forschungsprojekten auf diesem Gebiet. Der Beitrag stellt aktuelle Untersuchungen der BAW vor, welche das Potential des auf Rüttelbetone adaptierten Auswaschversuches der SVB-Richtlinie aus dem Jahr 2003 zeigen. In Abhängigkeit der Prüfrandbedingungen erscheint eine Differenzierung von Betonen mit unterschiedlicher Sedimentationssensibilität möglich. Die Erkenntnisse werden für die Erarbeitung von Regelungen im Verkehrswasserbau genutzt und werden auch für weiterführende Normungsaktivitäten zur Verfügung gestellt.

8. Literatur

[1] BAW-Brief 1/2015: Probleme mit der Mischungsstabilität von Beton. BAW, Karlsruhe, Juni 2015.

[2] DAfStb – Richtlinie: Selbstverdichtender Beton (SVB-Richtlinie), Ausgabe November 2003. DAfStb, Berlin, Beuth Verlag GmbH, 2003.

[3] Abebe, Y.A.: Flowable and Stable Concrete – Design, Characterization and Performance Evaluation, Dissertation, Leibnitz Universität Hannover, 2017

[4] Steinhäuser, H., Begemann, C., Lohaus, L.: Stabilität und Robustheit fließfähiger Betone unter Rütteleinwirkung. Tagungsband 19. Ibausil, Weimar, 2015

[5] BMVI Erlass WS 12/5257.6/4 vom 04.05.2015: Mischungsstabilität von Beton. Verkehrsblatt Nr. 12/2015, Verkehrsblatt-Verlag.

[6] Tattersal, G.H.; Baker, P. H.: The effect of vibration on the rheological properties of fresh concrete. Magazine of Concrete Research 40, Nr. 143, 1988

[7] Popovics, S.: A review of the concrete consolidation by vibration. Materials and Structures 6, Nr. 36, 1973

[8] ACI 309.1R-08 Report on Behaviour of Fresh Concrete During Vibration. ACI Committee 309, 2008

[9] Navarrete, I., Lopez, M.: Estimating the segregation of concrete based on mixture design and vibratory energy. Construction and building materials 122 (2016)

[10] Leemann, A.; Germann, A.; Schlumpf, J: Maßvolles Verdichten. Der Bauingenieur, Nr. 2, 2006

[11] Olbrecht, H.; Moser, K.: Entmischen von Beton durch Überverdichtung. Tec 21, 44/2004

[12] DIN 1045-2: 2008-08: Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton - Teil 2: Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität

[13] DIN EN 13670:2011-03: Ausführung von Tragwerken aus Beton

[14] DIN EN 12390-2:2009-08: Prüfung von Festbeton – Teil 2: Herstellung und Lagerung von Probekörpern für Festigkeitsprüfungen

[15] Metz, W.: Beschleunigungsmessungen am „Rütteltisch BAW“, Fa Beckel. Bundesanstalt für Wasserbau, Oktober 2017

[16] Ross, I.: Untersuchungen zur Sedimentationsstabilität von Luftporenbeton. Bachelorarbeit, TU Braunschweig, 2017

[17] Jakob, O.: Sedimentationsstabilität von Rüttelbeton. Masterarbeit Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2018

Ansprechpartner:

Dr.-Ing. Frank Spörel frank.spoerel@baw.de
Bundesanstalt für Wasserbau
Kussmaulstr. 17
D – 76187 Karlsruhe

Weisheit, S.; Zier, H.-W.

Möglichkeiten der Wärmerückgewinnung in der Betonfertigteilherstellung

1. Einleitung

Durch gezielte Wärmeeinträge in den Beton lassen sich Prozesse in den frühen Phasen der Erhärtung beschleunigen. Infolge Dessen können, vor allem in der Vorfertigung, Formen für Fertigteile häufiger belegt und umgeschlagen werden. Der Wärmeeintrag in den Beton kann dabei über provisorisch abgedeckte Formen, in welche Dampf eingeleitet wird, bis hin zu beheizten Batterieformen, welche äußerst effektiv sind, erfolgen.

Während der Wärmebehandlung kommt es zu einer Temperaturerhöhung in den Formen selbst, im Beton durch den Wärmeeintrag von außen und durch Hydratationsprozesse. Mit dem Erreichen der Abhebefestigkeit besitzen der Beton und auch die Schalungsteile eine hohe Temperatur und damit einen hohen Energiegehalt.

Im Rahmen des hier vorgestellten Projektes wurden Möglichkeiten für die Rückgewinnung dieser Energie analysiert. Es wird ein Ansatz für die Wärmerückgewinnung und dessen weitere Nutzung vorgestellt und bewertet. Zur Simulation der einzelnen Wärmebehandlungs- und -rückgewinnungsschritte wurden spezielle Demonstratoren sowohl im Labor- als auch im Technikumsmaßstab entwickelt, gebaut und erprobt. Die Ergebnisse aus diesen Versuchen werden vorgestellt. Dabei wird vor allem auf die Möglichkeit der Rückführung der gespeicherten Wärme in den Prozess der Wärmebehandlung detailliert eingegangen.

2. Wärmebehandlung von Beton

Die Randbedingungen für die Durchführung von Wärmebehandlungen an Beton sind in der DAfStb-Richtlinie „Wärmebehandlung von Beton“ [1] festgelegt. Geregelt sind Dauer und Temperaturen der Vorlagerung, der Erwärmung, des Haltens der Höchsttemperatur und des Abkühlens in Abhängigkeit von der angestrebten Qualität und dem späteren Einsatz des Betons (während der Nutzung weitestgehend trocken oder feucht). Am Ende der Verweildauer des Betons in der Schalung erreichen diese eine Temperatur von 60 °C bzw. 80 °C. Ein definierter Abkühlprozess mit einer maximal zulässigen Temperaturdifferenz von 20 K zwischen Betonkern und -oberfläche soll ein Spannungsaufbau im Beton verhindern.

3. Ansatz für die Wärmerückgewinnung

Eine Rückgewinnung der während der Wärmebehandlung in den Beton und die Schalung eingebrachten Wärme kann nur während der Abkühlphase erfolgen. Dabei wäre es von Vorteil, wenn dabei die bereits bei der Wärmebehandlung verwendete Technologie ebenfalls genutzt werden könnte. Dementsprechend muss die Wärmebehandlungsform gleichzeitig eine Eignung zur Wärmerückgewinnung besitzen. Traditionelle Formen, welche auf eine Dampfbehandlung ausgelegt sind, stellen keine einsetzbare Technologie dar. Zur Abkühlung des Betons müssten sie mit Wasser geflutet werden oder eine aufwendige Berieselung im Inneren der Form wäre erforderlich.

Wasser als wärmeübertragendes Medium für die Wärmebehandlung im Temperaturbereich bis 80 °C besitzt durchaus Vorteile gegenüber Dampf. Die Temperaturen sind definierter regelbar. Für eine gleichmäßige Erwärmung der inneren Formflächen und damit des Betons sind allerdings Einbauten zur Ausrichtung der Wasserströmung im Forminneren erforderlich. Diese sollen in Verbindung mit definierten Strömungsgeschwindigkeiten die Ausbildung gleichmäßiger Temperaturverteilungen begünstigen. Im Prozess der Wärmerückgewinnung kann durch Einleitung von Wässern mit Temperaturen << 60 °C eine definierte Abkühlung des Betons erfolgen.

4. Versuchsprogramm

4.1. Demonstratoren im Labormaßstab

Zur Simulation der einzelnen Wärmebehandlungs- und -rückgewinnungsschritte im Labormaßstab wurden spezielle Demonstratoren entwickelt, aufgebaut und erprobt. Dabei sollten wesentliche Randbedingungen, welche bei der Herstellung von Betonelementen in Batterieformen bestehen, berücksichtigt werden. Ein wichtiger Ansatzpunkt für die Entwicklung war die Widerspiegelung der Situation, die in typischen zentralen Bereichen der Betonelemente stattfinden.

Abb. 1: Schematische Darstellung eines Betonprofils in der Batterieform

Es wird davon ausgegangen, dass die Betonelemente in den Batterieformen beidseitig mit Wärme beaufschlagt werden bzw. beidseitig auskühlen können. Die Betonoberfläche steht dabei im direkten Kontakt zur Metalloberfläche der Schalung. In diesem Bereich sind unterschiedliche Temperaturverhältnisse ($t_F = t_B$, $t_F > t_B$ oder $t_F < t_B$) möglich. Es wird weiterhin davon ausgegangen, dass punktuell an den Rändern des gekennzeichneten Betonsegmentes (siehe Abbildung 1) die gleichen Temperaturen ($t_1 = t_2$, $t_3 = t_4$, $t_5 = t_6$) im Vergleich zum unmittelbar daneben befindlichen Beton außerhalb des Segmentes bestehen. Nach diesem Ansatz können die im gekennzeichneten Betonsegment ablaufenden Prozesse auf die anderen Bereiche des Betonteiles übertragen werden.

4.1.1 Demonstrator 1.0

Unter Berücksichtigung der oben genannten Randbedingungen wurde eine mit Kunststoffschaumplatten verkleidete Form gebaut (siehe Abbildung 2). Im Inneren dieser Form wurde einseitig ein von Wasser durchströmbarer Wärmetauscher aus Edelstahl eingesetzt. Mit diesem sollen Wärmeübergänge – wie sie in einer Batterieform stattfinden – im Labordemonstrator simuliert werden. Durch Verschiebung der Seitenteile der Form lassen sich unterschiedliche Betonelementdicken einstellen.

Sowohl in den Formboden als auch über die Formhöhe an der Rückwand wurden Temperaturfühler im Abstand von je 1 cm eingesetzt. Über direkt auf diesen Fühlern aufgesetzte Kupferplättchen (Ø 5 mm) werden sehr schnell Temperaturwechsel im Beton aufgenommen. Direkt neben dem Einlauf und dem Überlauf sowie in der Mitte der Fläche des Wärmetauschers wurden Temperaturfühler rückseitig zur Erfassung von Temperaturen an den Formoberflächen mit Kupferfolie aufgeklebt. Die Temperaturfühler können Temperaturen bis zu 80 °C mit einer Genauigkeit von 0,1 K erfassen.

Die Erzeugung von warmem Wasser erfolgt in einem Umwälzthermostaten und die Zuführung des Wassers zum Labordemonstrator mit Schlauchverbindungen. Die Durchflussgeschwindigkeit ist regulierbar. Die Messewerte wurden über einen Datenlogger aufgenommen und die Speicherung und Auswertung erfolgte in einem PC.

4.1.2 Demonstrator 2.0

Gegenüber dem Demonstrator 1.0 wurden im wesentlichem folgende Änderungen vorgenommen (siehe Abbildung 2):

- Wechsel von einseitiger Befüllung (1.0) auf zweiseitige Befüllung (2.0)
- Wechsel von Kunststoffschalung (1.0) auf „Dämmschalung“ (2.0)
- Erhöhung der Blechstärke des Wärmetauschers von 0,3 mm (1.0) auf 2 mm (2.0)
- Vereinfachung der Messfühleranordnung → 20 Sensoren in Boden, Wand und Wärmetauscher (1.0) zu 4 Sensoren im Zentrum der jeweiligen Warm- und Kaltseite (2.0)

Durch die zweiseitige Befüllung konnte untersucht werden, inwieweit eine symmetrische Einbringung der Wärme in zwei Betonteile erfolgt. Die Blechstärke wurde realistischeren Werten angepasst um zu beobachten, wie sich die Stärke der Bleche auf den Gesamtprozess auswirkt. Die Platzierung der Temperaturfühler erfolgte so, dass nachvollzogen werden konnte, wie sich die Temperaturen während des Wärmebehandlungsprozesses vom Wärmetauscher (Warmseite) ausgehend in den Kernbeton (Kaltseite) entwickeln (und umgekehrt beim Wärmerückgewinnungsprozess).

Abb. 2: Vergleich des Aufbaus von Labor-Demonstrator 1.0 (l.) und Labor-Demonstrator 2.0 (r.)

4.2. Demonstrator im Technikumsmaßstab

Mit dem Demonstrator im Technikumsmaßstab soll überprüft werden, inwieweit die gewonnenen Erkenntnisse aus den Versuchen mit den Demonstratoren im Labormaßstab auf realistische Bedingungen bei der Wärmebehandlung in einem Betonwerk übertragen werden können.

In Abbildung 3 ist ein Schema zum modularen Aufbau der Peripherie des Technikum-Demonstrators mit der Steuer- und Regeltechnik dargestellt. Der Technikums-Demonstrator besteht im Wesentlichen aus dem „Fuchs-Demonstrator“, in welchem der Beton nach Befüllung einer Wärmebehandlung unterzogen werden kann, und der Peripherie, welche in folgende 3 Module unterteilt ist:

Modul 1: Dieses Modul nimmt die Pumpentechnik, die Messtechnik, Stellventile und die Leitungssysteme bis zur Übergabe mittels flexibler Leitungen an die Wärmetauscher (Fuchs-Demonstrator) auf. Die Montage erfolgt auf einer transportablen Unterkonstruktion, die bei Bedarf verrückt oder erweitert werden kann.

Modul 2: Modul 2 enthält bis zu drei Behälter (je 100 l) zur Rückgewinnung des Warmwassers bei Restentleerung oder ein geeignetes Latentwärmetauschersystem. Es wird so ausgelegt, dass es leicht entfernt und bei neuen Ansätzen zur Wärmerückgewinnung ersetzt werden kann.

Modul 3: Modul 3 besteht aus der Warmwasserbereitung für die Wärmebehandlung.

Abb. 3: Schema zum modularen Aufbau der Peripherie des Technikum-Demonstrators mit Steuer- und Regeltechnik

Im Fuchs-Demonstrator kam zur Übertragung der Wärme in den Frischbeton das Konzept des Doppelwärmetauschers zum Einsatz. Hier ist die gesamte Schottwand ein Wärmetauscher, welcher zu beiden Seiten die Wärme abgibt. Zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Temperaturverteilung auf der Oberfläche der Wärmetauscher wurden in regelmäßigen Abständen im Inneren der Wärmetauscher Leitbleche zwischen den Außenblechen eingefügt. Die nach den Ansätzen von Altner und Reichel [2] berechnete Wärmemenge, welche für die Wärmebehandlung im Technikums-Demonstrator benötigt wird, kann nach Abgleich mit dem Ergebnissen der Versuche an den Labor-Demonstratoren eingebracht werden, wenn eine Durchflussmenge von 3500 l/h durch die Wärmetauscher gewährleistet werden kann. Darauf wurde die Peripherie ausgelegt.

Die hergestellten Betonelemente (L x H = 1,0 x 0,50 m) besaßen eine Wandstärke von 15 cm. Insgesamt wurden 2 Wände (eine mit vollem Querschnitt und 2 halbe Querschnitte) betoniert (siehe Abbildung 4). Die seitlichen Ränder und der Boden der Betonelemente wurden mit melaminharzbeschichteten Holztafeln und außen angebrachten Dämmstreifen (60 mm) eingeschalt. Die Symmetrieflächen der jeweils außen liegenden halben Betonelemente wurden ebenfalls mit einer 60 mm starken Dämmung versehen. Nach dem Betonieren wurden die Betonelemente von oben mit einer Dämmplatte abgedeckt.

Zusätzlich zu den Temperatur- und Durchflussmengensensoren der Peripherie wurden an den Doppelwärmetauschern weitere 43 Temperatursensoren installiert. Diese wurden beim Versuchsaufbau über 6 Ebenen angebracht. Zur Ermittlung der Temperaturdifferenzen über die Gesamtfläche eines Doppelwärmetauschers wurden in Ebene 4 insgesamt 15 Temperaturen in einem Rastermaß von ca. 20 x 15 cm angebracht. Des Weiteren wurden zwischen Ebene 3 und 4 im Querschnitt der vollen Wand drei weitere Temperatursensoren gleichmäßig in einem Abstand von 3,75 cm installiert.

Abb. 4: Aufbau des Technikum-Demonstrators mit Wasserspeicher, Peripherie und Steuerung im Hintergrund und Doppelwärmetauscher im vorderen Bereich (o.); Betonschalung mit einem vollen und zwei halben Wandquerschnitten und dazwischenliegenden Doppelwärmetauschern (u.): vor dem Befüllen (l.), nach der Betonage (m.) und mit Dämmung abgedeckt (r.)

4.3. verwendete Materialien

Für die hier vorgestellten Versuche wurde eine Rezeptur für einen leichtverdichtbaren Beton des Verbundpartners aus einem Betonwerk gewählt. Mit dieser Betonrezeptur werden in der Praxis Betonfertigteile hergestellt. Das Größtkorn der Gesteinskörnung betrug 16 mm. Als Zement kam ein Portlandkompositzement (CEM II/A-M (S-LL) 52,5 R zum Einsatz. Des Weiteren wurde eine Steinkohlenflugasche als Füller zugegeben. Bei Anrechnung der verwendeten Flugasche lag der äquivalente Wasserzementwert bei 0,41. Zur Einstellung der nötigen Fließfähigkeit des leichtverdichtbaren Betons wurde ein Fließmittel auf Basis von Polycarboxylatether verwendet.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Versuche an Demonstratoren im Labormaßstab

Am Labor-Demonstrator 1.0 wurde zunächst die Machbarkeit einer Wärmezufuhr in den Frischbeton untersucht. Dabei wurden unter anderem die für die Qualität des Betonbauteils entscheidenden Parameter Aufheizrate und Temperaturgradienten im Betonquerschnitt während des Prozesses der Wärmebehandlung untersucht (siehe Abbildung 5).

Durch eine Erhöhung der Vorlagerungszeit können die maximalen Aufheizraten gesenkt werden. Dabei sind i.d.R. die maximalen Aufheizraten im vertikalen Betonquerschnitt höher als im horizontalen. Die Erhöhung der Stufen der Wassertemperaturen im Wärmetauscher von 5 K auf 10 K bewirkt nochmals eine geringe Erhöhung der Aufheizraten. Alle gemessenen Aufheizraten liegen aber noch weit unterhalb des in der DAfStb-Richtlinie Wärmebehandlung von Beton [1] vorgegebenen Grenzwertes von 20 K/h.

Die maximalen Temperaturgradienten sinken ebenfalls mit steigender Vorlagerungszeit. Die Erhöhung der Wassertemperaturen im Wärmetauscher um 10 K bewirkt wiederum analog der Aufheizrate höhere maximale Temperaturgradienten. Bezüglich der Beurteilung der Temperaturgradienten ist anzumerken, dass diese zur Minimierung des Risikos der Mikrorissbildung infolge Temperaturspannungen im Betonquerschnitt möglichst gering gehalten werden müssen. Als Zielfenster sind Gradienten zwischen 5 K und 10 K zu nennen, was bei den hier durchgeführten Versuchen eingehalten werden konnte.

Abb. 5: maximale Aufheizraten (l.) und Temperaturgradienten (r.) im horizontalen und vertikalen Betonquerschnitt bei Versuchen mit unterschiedlichen Wärmebehandlungsparametern

Im Labor-Demonstrator 2.0 wurde neben dem Wärmeeintrag auch die Wärmerückgewinnung untersucht (siehe Abbildung 6). Ist auf beiden Seiten Frischbeton eingefüllt, sind die Temperaturentwicklungen nahezu identisch. Dementsprechend kann von einem symmetrischen Wärmetransport, von beiden Seiten des Wärmetauschers in das Betongefüge hinein, ausgegangen werden.

Wird nur eine Seite des Demonstrators mit Frischbeton gefüllt und verbleibt in der anderen Seite der Festbeton aus dem vorherigen Versuch, ist ein deutlicher Unterschied zwischen der Temperaturentwicklung des Frischbetons und des Festbetons zu sehen. Durch die „innere“ Hydratationswärme beim Frischbeton steigt hier die Temperatur schneller an als beim Festbeton (auch höheres Temperaturniveau).

Abb. 6: Temperaturverläufe an der Betonoberfläche (Warmseite) und dem Betonkern (Kaltseite während der Wärmebehandlung und -rückgewinnung; beidseitig mit Frischbeton (l.) und linke Seite mit Frischbeton / rechte Seite mit Festbeton (r.) befüllt

5.2. Versuche am Demonstrator im Technikumsmaßstab

Die Versuche im Technikumsmaßstab sollen zeigen, inwieweit die Erfahrungen aus den Versuchen an den Labor-Demonstratoren auf in der Praxis relevante Bauteilgrößen übertragbar sind. Mit den Versuchen konnte bestätigt werden, dass eine Wärmebehandlung und auch -rückgewinnung im Betonfertigteilwerk mit dem entwickelten System möglich sind. Da eine ausreichend große Betonmenge bei diesen Versuchen behandelt wurde, ist es möglich, die Wärmemengen zu bestimmen, welche für einen m³ Beton benötigt wird. Des Weiteren konnte durch Wiederholung der Wärmeein- und -auskopplung am Festbeton berechnet werden, wie sich der Hydratationsverlauf im Beton entwickelt. Anhand der erfassten Daten konnten alle relevanten Energiemengen für den Gesamtprozess ermittelt werden (siehe Abbildung 7).

Abb. 7: Anteilig in den Beton und die Stahlschalung ein- und ausgekoppelte Wärmemengen (l.); Prozesswärme, darin enthaltene Hydratationswärme, Pumpenleistung und daraus resultierende Gesamtenergiemenge für den gesamten Prozess (r.)

In Tabelle 1 sind die berechneten Energiemengen - unterteilt in die jeweiligen Einzelprozessschritte - zusammengestellt. Die Berechnungen ergeben bei Betrachtung der reinen Prozesswärme einen zurückgewonnen Energieanteil von ca. 59% der eingeleiteten Wärmemenge. Wird die Pumpenleistung bei der Energiebetrachtung mit einbezogen, dann sinkt der Anteil der zurückgewonnen Energie auf ca. 51%.

Tab. 1: Berechnete Energiemengen aus dem Technikums-Versuch

Prozessschritt		PROZESSWÄRME		HYDRATATIONSWÄRME		PUMPENVERBRAUCH		PROZESSWÄRME + PUMPE	
		Einzelwert	in Summe	Einzelwert	in Summe	Einzelwert	in Summe	Einzelwert	in Summe
		[kWh/m³ Beton]		[kWh/m³ Beton]		[kWh/m³ Beton]		[kWh/m³ Beton]	
VORLAGERUNG:		19,7	19,7	-	-	2,9	2,9	22,7	22,7
Wärme-behandlung	30-40 °C:	15,7	35,4	0,6	0,6	1,0	3,9	16,7	39,3
	40-50 °C:	16,8	52,2	3,4	3,9	1,0	4,9	17,8	57,1
	50-60 °C:	18,3	**70,5**	5,8	**9,7**	1,0	5,9	19,2	**76,4**
Wärme-rückgewinnung	*60-45°C:*	-16,0	54,5	*4,8*	*14,5*	1,0	6,8	-15,0	61,3
	45-35 °C:	-11,5	43,0	*3,4*	*17,9*	1,0	7,8	-10,5	50,9
	35-25 °C:	-14,1	29,0	*2,2*	*20,1*	1,0	8,8	-13,1	37,7
zurückgewonnene Energie	*in kWh/m³*	42						39	
	in %	59						51	

6. Möglichkeiten der Nutzung der zurückgewonnenen Wärme

Die effektivste Nutzung der zurückgewonnenen Wärme stellt der direkte Wiedereinsatz in einem Wärmebehandlungszyklus einer zweiten Batterieform dar. Die experimentellen Arbeiten zeigten, dass die Vorlagerungs- und Aufwärmphase eines parallel laufenden Prozesses bis etwa 40°C ohne den zusätzlichen Eintrag von externer Heizenergie erreicht werden kann.
Eine weitere Möglichkeit in der Nutzung der warmen Wässer aus der Rückgewinnung stellt die Vorwärmung der Gesteinskörnungen > 2 mm in flutbaren Behältern dar. Überlegungen zur Nutzung der warmen Wässer in einem heizbaren Mischer ergab kein zielführendes Ergebnis.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Projektes konnte gezeigt werden, dass eine Rückgewinnung der eingesetzten Energie bei der Wärmebehandlung von Betonfertigteilen im großtechnischen Maßstab möglich ist. Die zurückgewonnene Energie kann bis zu 50% der eingebrachten Energie betragen. Wird eine weitere Batterieform parallel einer Wärmebehandlung unterzogen, dann ist die Vorlagerungs- und Vorwärmphase dieser bis etwa 40°C ohne jegliche Zufuhr von externer Heizenergie möglich.

Literatur

[1] **DAfStb-Richtlinie:** *Wärmebehandlung von Beton,* Deutscher Ausschuss für Stahlbeton e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin, Ausgabe November 2012.

[2] **Altner, W.; Reichel, W.:** *Betonschnellerhärtung,* VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1982.

Das hier vorgestellte Projekt (03ESP051C) wurde im Rahmen des Forschungsprogramms „Energiespeicher - Forschung für die Energiewende“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie und vom Bundesministerium für Bildung und Forschung aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Autoren:

Dr.-Ing. Sandro Weisheit; Dr.-Ing. Hans-Werner Zier
e-mail: sandro.weisheit@mfpa.de

Materialforschungs- und -Prüfanstalt an der
Bauhaus-Universität Weimar (MFPA)
Coudraystraße 9, 99423 Weimar

F. Röser and E.A.B. Koenders
Technische Universität Darmstadt

Zu ein versuchsbasiertes Hydratationsmodel

Towards an experiment-based hydratationsmodel

1. Introduction

With the ongoing focus on the reduction of CO_2 emissions, the reactivity of cement in combination with large replacements of SCMs is becoming more and more in the foreground. The reactivity of cement, driving the SCMs reactivity, is a question that is of utmost importance in order to achieve an at least equal mechanical and durability performance of the final product. The use of SCMs as a substitute for cement clinker may improve the technical properties, including workability, strength and durability. It is therefore that the prediction of its properties is decisive in terms of the usability and the potential of a SCM. For example, with the transformation of electricity production, i.e. from coal to wind energy, the quality of the fly ash has reduced significantly. This is due to the fact that the coal power plants are now used to compensate for the lack of electricity in case the wind is down or fluctuates too much. This compensation is done by lowering or up-firing the power generator. This process resulted in a large variation in the quality of fly ash. Concrete production companies are searching for alternatives in order to be less dependent on the final quality of fly ash. Possible alternatives are SCMs which are available in large quantities, like for instance clays. One of the major questions is on how SCM blended systems will performance in case there is a lack, or limited knowledge on the actual material characteristics. In this case, purely theoretical models cannot really help since input data is mostly not available in proper quality and quantities. Alternatively, conducting a full experimental program to measure all properties is also often not desirable and is often taking too much time. For this reason, a targeted experiments-based hydration model, representing the core of the reaction process that drives the physical and mechanical properties, could be an outcome to achieve a first impression of the performance of SCM-based systems. In this paper, a first consistent approach to the development of an experimentally-based hydration model, which uses targeted experimental results as input. From there the model determines how the porosity and hydration related parameters change with time. The model is the result of a PhD study at the Institute of Construction and Building Materials of the *Technische Universität Darmstadt* and was based a large number of experimental validation tests as well as on various SCMs commonly used in the current practice. The results show the potential of the model, which was confirmed by a comprehensive experimental program.

2. Experimental program

A large experimental program on the reactivity of various SCM blends was conducted consisting of thermogravimetric (TGA) and Pyknometer tests, on two different water-binder-ratio paste systems, a wide range of replacement ratios and tested after 1 day, 7, 14, 28 and 56 days of hydration. TGA and helium pycnometry tests were used to define the pore volume, which formed the basis for the experimentally-based hydration model. For each w/b ratio a range of replacements was considered and were investigated for w/b = 0.35 and w/b = 0.45. In this article though, only the results for Blast furnace slag cement (Slag) [1] and silica fume (SF) are presented, where Slag is used to show the model performance. The chemical composition of SCMs and Portland cement (PC) used, CEM I 52.5, is provided in Table 1.

Table 1: Chemical analysis of the tested SCMs [% by mass].

SCM	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	S^{2-}	TiO_2	K_2O	Na_2O	Fe_2O	MnO	Cl^-	SO_3	Mn_2
Slag	42.44	35.85	11.38	6.00	1.25	0.78	0.37	0.22	0.41	0.255	0.014	0.17	0.28
SF	0.63	93.35	0.86	0.66	-	-	0.8	0.79	0.7	-	0.1	0.07	-
PC	64.6	21.4	3.7	0.76	-	-	0.41	0.27	4.64	-	-	1.53	-

All tests samples were stored in fully air-conditioned rooms at constant temperatures of 20 °C and 50 % relative humidity. The paste systems were mixed with a mortar mixer from MAT Mischanlagentechnik GmbH for one minute at 60 Hz to obtain a homogeneous material. For the 0.35 w/b, a superplasticizer was used. The slump of the paste systems were determined according to DIN EN 1015-3, and was fixed between 15 and 20 cm. The pastes were filled into plastic moulds and sealed stored at 20 °C. The hydration reaction of the various SCM blended samples was stopped at six different curing times, i.e. after 1, 7, 14, 28, 56 and 365 days. Acetone was used to stop the hydration process of each sample. After those curing ages, TGA measurements were conducted for all systems. The "STA 449 F5 Jupiter" from NETZSCH was used for conducting these measurements. The crucibles used consisted of alumina and was filled with 40 - 50 mg of sample powder (Figure 1). Nitrogen was used as an inert gas in the sample chamber. The samples were first heated to 40 °C and kept isothermal at this temperature for 30 minutes. This procedure was chosen for vaporising the remaining acetone in the sample powder as this turned out to lead to a significant scatter on the final results. Subsequently, each sample was heated to 1000 °C at a constant heating rate of 20 °C per minute. The temperature range for determining the mass loss was set by means of the derivation of the TG curve (= DTG curve). According to [2] all mass losses observed below 600 °C were normalized to the mass at 600 °C. Stephant and Chomat et al. [3] normalize their measurements to 550 °C. The normalization follows the assumption, that the whole chemically bounded water releases to 600 °C [4]. As a result, the values are normalized to the unhydrated

Fig. 1: Left: Mixing the Portland cement + SCM system, middle: grinding the hardened system (up to a predefined age) with acetone to stop hydration, right: TGA configuration before testing.

binder (CEM + SCM) used in the original mixture ($\alpha_t = 0$). To eliminate the initial inaccuracies of sample preparation, the measured mass percentage at 600 °C was adjusted according to:

$$m_{600\,°C}{}^{*} = \frac{m_{600\,°C}}{100 - mv_{0-40\,°C}} \cdot 100 \qquad \text{[wt.-\%]} \qquad (1)$$

Where mv_0 is the mass of the sample after 30 minutes at 40°C and $m_{600°C}$, the mass after having ran the successive temperature increase from 40 up to 600°C. In [2], TGA tests are done for 8 SCMs, at various curing times. This has led to an extensive database with information on the amount of calcium hydroxide (CH) bounded by the SCM under consideration. The results measured for Blast furnace slag (HÜ) are provided in Figure 2. It can be observed that the CH content develops in the first days of the hydration process and after that doesn't change anymore [5-8], showing a constant behaviour with time. From the CH content versus the replacement rate it can be observed that there is almost no influence of the hydration time. The CH is consumed almost independently of the produced CH by the Portland cement, indicating that the blast furnace cement reaction will produce CH as well. The results confirm that there is a clear interaction between Portland cement and the blast furnace slag.

Fig. 2: Left: CH content versus age for various replacement rates of blast furnace slag, Right: CH content versus replacement rate of blast furnace slag in the Portland cement.

Fig. 3: Left: CH content versus age for various replacement rates of silica fume (S), Right: CH content versus replacement rate of silica fume in the Portland cement.

Alternatively, silica fume results show a strong increase of CH with evolution of the hydration time. It can be observed that with increasing replacement rate, the actual CH content reduces to less than 5% after 28 days, for a replacement rate of 40%. Result can be compared with the result "0,6R", which has 60% of CH of the plain Portland cement. Comparing the difference of these two results shows the amount of CH that is bounded to the silica fume content.

2. Hydration model

An experimental-based hydration model is presented, which is based on the volume balance of the hydrating components, and needs test data measured with TGA and Pycnometer as input. The model was developed to characterise the hydration products formation of each blended Portland cement-SCM, while emphasizing the volumetric change of C-S-H and

Fig. 4: Schematic representation of the volumetric components change with hydration.

corresponding CH that developed during the hardening process. The model is based on a well-known representation (Fig. 4) for volumetric changes of hydration products as they progress with evolution of the degree of hydration. The volume balance is calculated from the following relation, separation the solid phase from the liquid and air phase.

$$V_p = 1 - V_s \qquad (2)$$

with V_p being the water filled or empty pores, and V_s the solid phase being either the hydrated or unhydrated cementitious phase. After elaboration of all phases involved in the system, the following equation can be derived for the change of the solid phase with time:

$$V_s = \frac{\mathrm{m}_{40-600\,°\mathrm{C}} + \mathrm{m}_{600\,°\mathrm{C}}^{\;*}}{\mathrm{CEM+SCM\ (t=0)}} \cdot \frac{1}{\rho} = \frac{1 + \frac{\mathrm{m}_{40-600\,°\mathrm{C}}}{\mathrm{m}_{600\,°\mathrm{C}}^{\;*}}}{\rho} \left[\frac{cm^3}{100\ g\ unhydrated\ binder}\right] \qquad (3)$$

where ρ is the density measured with helium pycnometer in g/cm³. As V_s is normalised to the initial mass of the binder (cement and SCM) its unit is cm³/100 g unhydrated binder. To calculate the pore volume relating to the whole sample volume the following equation was used.

$$V_p = \frac{V_{total} - V_s}{V_{total}}\ [\%] \qquad (4)$$

with

$$V_{total} = V_{CEM} + V_{SCM} + V_{water} = \frac{m_{CEM}}{\rho_{CEM}} + \frac{m_{SCM}}{\rho_{SCM}} + \frac{m_{water}}{\rho_{water}} =$$

$$\frac{m_{CEM}}{\rho_{CEM}} + \frac{\frac{w}{b} \cdot m_{CEM}}{(1-x) \cdot \rho_{water}} + \frac{x \cdot m_{CEM}}{(1-x) \cdot \rho_{SCM}}\ [\%] \qquad (5)$$

where w/b is the water to binder ratio of the actual sample and x is the replacement rate of cement by SCM. From these equations, the actual porosity of any blended system can be directly calculated from the measurements. Whenever assuming all different types of C-S-H phases that have developed during the hydration process to be represented by an average smeared out type of C-S-H* phase, the main components in the cementitious system can be calculated as a function of time. With this, the volume of unhydrated binder can be calculated as follows, while also considering the chemical shrinkage:

$$V_{unhydrated\ binder} = 100 - V_{CH} - V_{CSH^*} - V_p \qquad [\mathrm{V.\text{-}\%}] \qquad (6)$$

Where now all volumetric components necessary to calculate the degree of hydration of the cementitious system are known. Considering the degree of hydration as the ratio between the cementitious volume of that has reacted at time t and the unhydrated volume of cementitious

material initial available in the mixture, the following degree of hydration can be calculated after 56 days of hydration:

$$\alpha_{56\ days} = \frac{V_{hydrated\ SCM\ t=56} + V_{hydrated\ CEM\ t=56}}{V_{SCM\ t=0} + V_{CEM\ t=0}} \tag{7}$$

Where the SCM can be any type of SCM blended in the cementitious binder system. In Fig. 5, the model results are presented, showing the change of the volumetric contributions of the blended cementitious system versus various replacement rates of slag (Table 1). A clear change in the evolution of the volumetric components can be observed whenever the replacement rate alters. It can also be seen that the water volume and pore volume in the system are different for different replacement rates. This will clearly affect the amount of water filled or empty pores in the system. With this, the actual reactivity of the system will be driven by the amount of water, reactive surface, the amount of CH, the amount of reactive aluminates and silicates in the system. If one of these components is not sufficiently available, the secondary reaction of the blended system cannot take place appropriately, resulting in a higher volume of pores in the system. In Figure 5, this phenomenon can be clearly observed from the volumes of the individual components. The Figure also shows that for higher replacement rates, the amount of CH is approaching zero, resulting in a system with a lower alkalinity and less potential to resist aggressive substances [9,11]. As mentioned before, from this Figure, the actual pore volume in the cementitious system can also be calculated. Figure 6, shows the results of the actual pore volume in the system at an age of 1 and 56 days. The results

Fig. 5: Volumetric contributions of the Cement – Slag system for various replacement rates ranging from 0% to 95% at a w/b ratio of 0.35.

Fig. 6: Total pore volume versus slag replacement rate for w/b is 0.35.

show the evolution of the total pore volume in the blended system with change of the slag replacement rate. After 56 days of hardening the pore volume shows a clear minimum at a replacement rate of 40%, while it strongly increases for higher replacement rates. The reason for existence of this minimum is most likely the systems stoichiometry, which is implicitly taken care of in the presented model. A shortage of any of the volumetric components in the reacting cementitious system may cause an uncomplete hydration reaction of the SCM, which implicitly will affect the total pore volume. From the calculated volumetric components presented in Figure 5, the degree of hydration after 56 days of hardening can be calculated according to eq. 7. The results are presented in Figure 7 for a w/b ratio of 0.35 and 0.45. The results also show a minimum degree of hydration with increasing replacement rate.

Fig. 7: Degree of hydration after 56 days of hardening for a w/b of 0.35 and 0.45.

3. Conclusions

The experiment-based hydration model presented in this paper is a further development of the volumetric method to determine the individual components of cementitious systems. In the model, the individual volumetric components of the initial blended PC – SCM system and its change with evolution of the hydration process for various replacement rates for any kind of SCM are considered. The main input data is achieved from TGA and Pycnometer tests, which enable a straight forward calculation of the actual level of CH before, during and after hydration has ceased. The progress of the altering CH and pore volume can be used to calculate the main phases that drive the hydration process and form the basis of the calculated degree of hydration. The model turns out to be very useful for estimating the pore volume development, and with this, indicating the durability of blended systems. The model should be considered as a first order approach and could potentially be improved with more thermodynamic input of the individual chemical reactions taking place in blended cementitious systems.

4. References

[1] Weise, K., (2017), Die Reaktivität von Hüttensand als Betonzusatzstoff – Eine thermogravimetrische Systemstudie, Springer Vieweg, ISBN: 978-3-658-20491-4.

[2] Röser, F., (2018), Über die Reaktivität von Betonzusatzstoffen, - Ein versuchsbasiertes Hydratationsmodell, PhD Thesis, TU Darmstadt, Germany.

[3] Stephant, S, Chomat, L (2015): Influence of the slag content on the hydration of blended cements, 14th International Congress on the Chemistry of Cement, At Beijing.

[4] Scrivener, K., Snellings, R. and Lothenbach, B. (2016): CRC Press Taylor & Francis Group: A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials, Boca Raton

[5] Gao, J.M., Qian, C.X., Liu, H.F., Wang, B., Li, L. (2005): ITZ microstructure of concrete containing GGBS. Cement and Concrete Research 35 (7) 1299–1304.

[6] Mehta, P. K., Monteiro, P.J.M. (1993), Concrete: Microstructure, Properties and Materials

[7] Pane, I, Hansen, W. (2005), Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis, Cement and Concrete Research.

[8] Shi, C., Qian, J., (2000), High performance cementing materials from industrial slags a review. Resour. Conserv. Recycl. 29, 195-207.

[9] Song, H.-W., Saraswathy, V. (2006), Studies on the corrosion resistance of reinforced steel in concrete with ground granulated blast-furnace slag, an overview, J. Hazard. Mater. 138 226-233.

[10] Stephant, S., Chomat, L., (2015), Influence of the slag content on the hydration of blended cements, 14th International Congress on the Chemistry of Cement, Beijing.

[11] Wang, Xiao-Yong / Lee, Han-Seung, (2010), Modeling the hydration of concrete incorporation fly ash or slag, Cement and Concrete Research.

Kalthoff, Matthias; Gilleßen, Felix; Raupach, Michael; Schmidt, Simo; Kiesewetter-Marko, Caroline; Brecher, Christian

Einfluss der Prüfkörpergeometrie auf das Zugtragverhalten von zementgebundenen Betonen

1. Einleitung

Im Rahmen eines gemeinsamen DFG-Forschungsvorhabens des Instituts für Baustoffforschung der RWTH Aachen University (ibac) und des Werkzeugmaschinenlabors der RWTH Aachen University (WZL) werden die Einsatzmöglichkeiten von zementgebundenen Betonen im Werkzeugmaschinenbau als eigenständiger Werkstoff und als Verbundwerkstoff erarbeitet.
Die Eigenschaften der zementgebundenen Betone konnten in den letzten drei Jahrzehnten betontechnologisch deutlich verbessert werden und erreichen bzw. übertreffen in vielen Bereichen das Niveau von Polymerbetonen, die zurzeit als Substitutionswerkstoffe beispielsweise für Stahl oder Grauguss eingesetzt werden. Die Zugfestigkeit des Betons stellt dabei eine entscheidende Bemessungskenngröße dar. Da bis heute noch kein standardisiertes Verfahren zur Bestimmung der zentrischen Zugfestigkeit existiert, wird die Zugfestigkeit aus den Hilfsgrößen wie Spaltzugfestigkeit und Biegezugfestigkeit abgeleitet. Gemäß DIN EN 1992-1-1 [1] entspricht die Zugfestigkeit dabei ca. 90 % der Spaltzugfestigkeit. Das Verhältnis von Biegezug- zur Zugfestigkeit entspricht in etwa 50 %.
Für die verlässliche und reproduzierbare Bestimmung der Betonzugfestigkeit ist die Wahl einer geeigneten Prüfmethode unerlässlich. Mit Hilfe der hier aufgeführten Untersuchungsergebnisse konnte der Einfluss der Prüfkörpergeometrie auf die zentrische Zugfestigkeit genauer ermittelt und in Beziehung mit den abgeleiteten Zugfestigkeiten aus Biege- und Spaltzugfestigkeit gesetzt werden.

2. Einflussfaktoren auf die Zugfestigkeit

Die Bestimmung der zentrischen Betonzugfestigkeit wird von vielen Faktoren, wie zum Beispiel der gewählten Prüfmethode bzw. dem Prüfaufbau, beeinflusst. Es kann dabei zwischen den Prüfungen unterschieden werden, bei denen die Prüfkörper nach der Herstellung geschliffen und später mit Klebstoff an Adapterplatten angebracht werden und den Prüfkörpern, die bei der Zugprüfung an den Enden geklemmt werden. Im Vergleich zur Bestimmung der Druckfestigkeit ist die der zentrischen Zugfestigkeit aufgrund von auftretenden Exzentrizitäten, die sich während des Versuchs einstellen und zusätzlich auf den Prüfkörpern wirken, deutlich anspruchsvoller. [2]
Durch den Schleifprozess oder durch nicht exakt aufgeklebte Adapterplatten können Schiefstellungen entstehen. Aber auch bei den geklemmten Zugprüfkörpern stellt sich in der Regel eine Spannungskonzentration an den Auflagern ein, wodurch ein nicht linearer Spannungszustand in Prüfkörpermitte entstehen kann. Umfassende Untersuchungen zu dem Thema wurden beispielsweise in [2, 3, 4] dargestellt.
Zusätzlich hat auch die gewählte Belastungsgeschwindigkeit einen entscheidenden Einfluss auf die ermittelten Zugfestigkeitswerte. Hohe Geschwindigkeiten führen bei Zugprüfungen sowie bei Druckprüfungen tendenziell zu höheren Festigkeitswerten. [5,6]

Neben den bereits dargestellten Einflüssen spielen ebenfalls das Betonalter und die gewählte Nachbehandlung eine entscheidende Rolle hinsichtlich der ermittelten Zug-

festigkeit. Eine Austrocknung der Betonoberfläche, beispielsweise durch eine unzureichende Nachbehandlung, kann zu Schwindrissen an der Oberfläche führen, die die Zugfestigkeit negativ beeinflusst. Es ist allgemein bekannt, dass mit zunehmenden Betonalter die Druck- sowie auch die Zugfestigkeit ansteigt [7,8]. Weitere Einflussgrößen stellen w/z-Wert, Zementgehalt, Art der Gesteinskörnung, Feuchtigkeitszustand und die Temperatur dar.

3. Durchgeführte Untersuchungen

3.1 Allgemeines

Um einschätzen zu können, wie sich die Prüfkörpergeometrie auf die zentrische Zugfestigkeit auswirkt, wurden Festigkeiten an verschiedenen Prüfkörpern im Betonalter von 7, 14, 28, und 56 Tagen bestimmt. An jedem Prüftermin wurde die Ermittlung der zentrischen Zugfestigkeit an drei verschiedenen Prüfkörpergeometrien durchgeführt.
Darüber hinaus wurde zusätzlich die indirekte Zugfestigkeit über die Spaltzugfestigkeit sowie die Biegezugfestigkeit bestimmt, um die Anbindung zur zentrischen Zugfestigkeit zu überprüfen. Alle Prüfkörper wurden nach dem Ausschalen bis zum siebten Tag im Wasser gelagert und im Anschluss bei 20 °C und 65 % relativer Feuchte gelagert.

3.2 Prüfkörper

Standardmäßig wird die zentrische Zugfestigkeit an rotationsymmetrischen Zylindern bestimmt. Allerdings unterliegt dieses Prüfverfahren hohen Streuungen. Am ibac wurden daher knochenartige Prüfkörper entwickelt, um die Zugfestigkeit reproduzierbar bestimmen zu können. Die Maße der Knochen entsprechen dabei der dreifachen Abmessung der in der ASTM C307-03 [9] beschriebenen Prüfkörper für Mörtelproben. Allerdings ist bei den Knochen aufgrund der geringen freien Länge eine Dehnungsmessung derzeit nicht möglich [10]. Um die Vorteile beider Verfahren zu kombinieren, wurde ein neuer Prüfkörper (Freiform) entwickelt.
Zur verbesserten Krafteinleitung der aufgebrachten Zugkräfte wurde für die Freiform eine rotationssymmetrische Geometrie mit einer Verjüngung hin zur Prüfkörpermitte gewählt. Die Schalung der taillierten Prüfkörper wurde dabei am WZL entwickelt und produziert. In Abb. 1 sind die Prüfkörperabmessungen der Freiform und des Zugknochens dargestellt.

Abb. 1: Prüfkörperabmessung Freiform (links) und Zugkochen [10] (rechts)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die zentrische Zugfestigkeit an Knochen, Zylindern (D = 100 mm, H = 300 mm) und Freiformen bestimmt. Zur Bestimmung der Spaltzugfestigkeit wurden Zylinder (D = 100 mm, H = 300 mm) und für die Biegezugfestigkeit Normprismen hergestellt.
Für jede Prüfkörpergeometrie bzw. Festigkeitsprüfung wurden drei Prüfköper je Prüftermin hergestellt. Eine Ausnahme stellt dabei der Zugknochen dar, mit einer Anzahl von fünf Prüfkörpern pro Serie, was allerdings immer noch einen geringen Prüfaufwand im Vergleich zu den übrigen Prüfverfahren nach sich zieht.

Bei den Zylindern für die zentrische Zugfestigkeit sowie bei den Freiformen wurden die Prüfkörper nach dem Ausschalen planparallel geschliffen und mit Stahladapterplatten verklebt. Da die Notwendigkeit des Klebens für die Knochen entfällt, ist es möglich, die Prüfkörper ohne zusätzliche Vorarbeiten unmittelbar im Anschluss an die Nachbehandlung zu prüfen.

3.3 Betonzusammensetzung

Für die durchgeführten Untersuchungen wurden ein Normalbeton, ein Stahlfaserbeton und ein UHPC in Anlehnung an [11] hergestellt. Die Mischungszusammensetzungen der verwendeten Betone sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Beim Normal- und Stahlfaserbeton wurde eine quarzitische Gesteinskörnung mit einer A/B 8 Siebline verwendet. Beim UHPC wurde Quarzmehl und 2/8 mm Basalt als Zuschlag eingesetzt.

Tab. 1: Betonzusammensetzung Normalbeton, Stahlfaserbeton und UHPC

Ausgangsstoff	Einheit	Normalbeton	Stahlfaserbeton	UHPC [11]
CEM I 52,5 R	kg/m³	365	365	650
Mikrosilika		-	-	177
Gesteinskörnung		1884	1851	1477
Wasser		146	146	158
Stahlfasern[1)]		-	98	-
Fließmittel	M.-% v. Z. [2)]	0,46	0,46	4,68
w/b-Wert	-	0,40	0,40	0,22

[1)] Stahlfasern DM 8/0.16
[2)] Massenprozent vom Zementgehalt

3.4 Versuchsdurchführung

Bei den zentrischen Zugversuchen mittels Zylinder und Freiform erfolgte die Regelung der Belastungsgeschwindigkeit weggesteuert mit 0,2 mm/m. Die Knochen wurden hingegen kraftgesteuert bis zum Bruch gefahren. Die Belastungsgeschwindigkeit wurde mit Hilfe eines vorab geprüften Prüfkörpers je Serie so gewählt, dass der Bruch nach 45 ± 5 Sekunden eintrat. Für die übrigen fünf Prüfkörper wurde die Belastungsgeschwindigkeit nicht mehr verändert. Der vorab geprüfte Prüfkörper wurde in der weiteren Auswertung nicht mehr berücksichtigt. Eine detaillierte Darstellung des Prüfaufbaus für die knochenförmigen Prüfkörper sowie für die Freiform kann Abb. 2 entnommen werden.

Die Spaltzugfestigkeit wurde in Anlehnung an DIN EN 12390-6 [12] und die Biegezugfestigkeit in Anlehnung an DIN EN 12390-5 [13] geprüft.

Abb. 2: Prüfaufbau und Freiform (links) und Zugkochen [10] (rechts)

4. Auswertung

4.1. Allgemeines

Für die Auswertung der Festigkeitsergebnisse wurde der jeweils berechnete Mittelwert herangezogen. Zusätzlich werden in den Diagrammen die minimalen und maximalen Werte angegeben, um die Bandbreite der gemessenen Ergebnisse darstellen zu können.

4.2. Zentrische Zugfestigkeit über die Zeit

In Abb. 3 ist zu erkennen, dass die ermittelten Zugfestigkeiten von den unterschiedlichen Prüfkörpergeometrien bzw. gewählten Prüfmethoden abhängen.
Für den Normalbeton schwanken die mittleren Zugfestigkeiten innerhalb der ersten 28 Tage für die Zugknochen zwischen 3,0 N/mm² und 3,3 N/mm², für die Zylinder zwischen 2,9 N/mm² und 3,5 N/mm² und für die Freiform zwischen 2,8 N/mm² und 3,1 N/mm². Somit lässt sich bis zum 28 Tag kein klarer Trend feststellen. Nach 56 Tagen wurden für die Zugknochen sowie die Zylinder mit 3,8 N/mm² bzw. 4,2 N/mm² die höchsten Festigkeiten ermittelt. Dies stellt für die Knochen sowie für den Zylinder einen signifikanten Zuwachs der Festigkeit dar, wohingegen für die Freiform mit 3,3 N/mm² kein signifikanter Zuwachs ermittelt werden konnte.
Beim Stahlfaserbeton zeigt sich für jedes Prüfalter, dass die Zugfestigkeit der Knochen im Vergleich zu den Zylindern und Freiformen am höchsten ist. Auffällig ist, dass bei

jedem Prüfalter die Knochen höhere Festigkeiten als die Zylinder und die Zylinder höhere Festigkeiten als die Freiform aufweisen. Dies ist vermutlich auf den Herstellprozess zurückzuführen, da die Knochen liegend hergestellt werden und somit die Stahlfaserorientierung in Zugrichtung begünstigt wurde. Die Zugabe der Stahlfasern führte hingegen bei den Zylindern und Freiformen zu keiner signifikanten Erhöhung der ermittelten Zugfestigkeit. Lediglich nach 28 Tagen weisen die stahlfaserbewehrten Zylinder im Vergleich zum unbewehrten Normalbeton eine erhöhte Zugfestigkeit auf.

Abb. 3: Zugfestigkeiten über die Zeit von Normalbeton (links), Stahlfaserbeton (Mitte) und UHPC (rechts)

Bei den Ergebnissen der Zugfestigkeitswerte für den UHPC zeigt sich ein Festigkeitsmaximum für alle Prüfkörpergeometrien nach 7 Tagen. Dies kann auf die Art der Lagerung zurückgeführt werden. Naheliegend ist, dass durch die Lagerung an der Luft Schwindprozesse an der Oberfläche eingesetzt haben, welche die Zugfestigkeiten des UHPC deutlich verringert haben. Zusätzlich stellt sich ein Feuchtegradient zwischen Kern und Oberfläche ein, der Aufgrund des dichten Gefüges des UHPC deutlich ausgeprägter ausfällt als beim Normal- und Stahlfaserbeton.
Zu dem weichen die Einzelwerte innerhalb einer Serie beim UHPC stärker voneinander ab, als die der anderen untersuchten Betone. Somit scheint das spröde Materialverhalten des UHPC einen signifikanten Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der ermittelten Zugfestigkeit zu haben.

4.3 Indirekte Zugfestigkeit über die Zeit

In Abb. 4 ist exemplarisch für den Normalbeton das Verhältnis der bestimmten Mittelwerte von zentrischer Zugfestigkeit (f_{ct}) zur Biege- und Spaltzugzugfestigkeit für die unterschiedlichen Prüfkörpergeometrien dargestellt.

Es wird deutlich, dass das Verhältnis von 50 % zwischen der mittleren zentrischen Zug- und der Biegezugfestigkeit für den Normalbeton im Alter von 14 und 28 Tagen nicht eingehalten wird. Nach 7 Tagen beträgt das Verhältnis bei den Zugknochen und bei den Freiformen 0,44 und bei den Zylindern 0,50. Im Alter von 56 Tagen ergibt sich für die Zugknochen ein Verhältnis von 0,44, für die Zylinder 0,49 und für die Freiformen 0,38. Somit überschätzt die aus der Biegezugfestigkeit ermittelte zentrische Zugfestigkeit tendenziell die tatsächliche Zugfestigkeit des Normalbetons.
Es zeigt sich weiterhin, dass lediglich für den Zugknochen und die Freiform nach 7 Tagen und für den Zylinder nach 56 Tagen ein Verhältnis gemäß [1] von 0,9 zwischen der zentrischen Zugfestigkeit und Spaltzugfestigkeit in etwa eingehalten wird. Auch überschätzt die aus der Spaltzugfestigkeit abgeleitete Zugfestigkeit im Alter von

14 und 28 Tagen die tatsächliche Zugfestigkeit. Höhere angenommene Betonzugfestigkeiten haben bemessungstechnisch höhere Mindestbewehrungen zur Folge.

Abb. 4: Verhältnis von mittlerer zentrischer Zug- und Biegezugfestigkeit (links) sowie mittlerer zentrischer Zug- und Spaltzugfestigkeit (rechts) für den Normalbeton

Für den hier untersuchten Normalbeton zeigt sich, dass die zentrische Zugfestigkeit nicht realitätsnah über die indirekten Verfahren ermittelt werden kann. Somit wird deutlich, dass die Bestimmung der zentrischen Zugfestigkeit derzeit immer noch eine Herausforderung darstellt.

4.4 Bewertung der Prüfverfahren

Um die Eignung der einzelnen Prüfverfahren beurteilen zu können, wurde der maximale Variationskoeffizient aller Versuchsserien als Bewertungskriterium herangezogen. Die maximale Streuung der einzelnen Prüfverfahren ist in Abb. 5 dargestellt. Die maximale Prüfstreuung wurde bei den Versuchsreihen mit der neu entwickelten Freiform festgestellt. Dabei betrug der maximale Variationskoeffizient für den Normalbeton 11,8 %, für den Stahlfaserbeton 10,0 % und für den UHPC 17,2 %.
Der Prüfaufbau konnte mit Hilfe des rotationsymmetrischen Prüfkörpers somit nicht signifikant verbessert werden. Es scheinen sich größere Schiefstellungen bei den Zugprüfungen mittels Freiform einzustellen, wodurch eine reproduzierbare Bestimmung der zentrischen Zugfestigkeit derzeit nicht möglich ist. Die Ursache für die vergleichsweise hohen Streuungen liegt wahrscheinlich an der nicht exakt zentrischen Ankopplung durch die aufgeklebten Adapterplatten. Somit kann an dieser Stelle keine validierte Aussage zur generellen Eignung der Freiformen getroffen werden. Derzeit wird am ibac eine verbesserte Ankopplung erprobt.

Bei den Prüfverfahren zur Bestimmung der zentrischen Zugfestigkeit lassen sich mit den Zugknochen trotz des sich einstellenden mehraxialen Spannungszustands die reproduzierbarsten Versuchsergebnisse für alle untersuchten Betone ermitteln. Für den Normalbeton beträgt der maximale Variationskoeffizient 4,9 %, für den Stahlfaserbeton 6,0 % und für den UHPC 10,0 %. Die generelle Eignung der knochenartigen Prüfkörper und der vergleichsweise geringe Prüfaufwand bei diesem Verfahren wurden bereits in [10] festgestellt. Vergleichbar gute Versuchswerte ließen sich ebenfalls mit Hilfe der

Zylinder ermitteln. Ein Vorteil der Bestimmung der zentrischen Zugfestigkeit mittels Zylinder ist die Aufzeichnung der Dehnung während des Versuchs, welche bei den Knochen aufgrund der geringen freien Länge bisher nicht möglich ist.

Abb. 5: Maximale Variationskoeffizienten der einzelnen Prüfverfahren

Die Reproduzierbarkeit der Spaltzugfestigkeit sowie für die Biegezugfestigkeit konnte durch die Zugabe der Mikrostahlfasern deutlich verbessert werden. Für den Normalbeton ist vor allem die Streuung bei der Spaltzugfestigkeit vergleichsweise hoch.
Auffallend ist auch, dass die Versuchsergebnisse der UHPC- Prüfkörper im Vergleich zu den anderen Betonen höheren Streuungen unterliegen. Die Ursache hierfür liegt vermutlich im spröden Materialverhalten des UHPC.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieses Beitrags wird die Zugfestigkeit an verschiedenen Prüfkörpern aus Normal-, Stahlfaser- und ultrahochfestem Beton vorgestellt. Zur Validierung der verschiedenen Prüfmethoden wurde zu unterschiedlichen Zeitpunkten die zentrische Zug- sowie die Spalt- und Biegezugfestigkeit an verschiedenen Prüfkörpern ermittelt.
Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Zugfestigkeit mit Hilfe der knochenartigen Prüfkörper reproduzierbar mit der geringsten Streuung bestimmen lässt. Für die zylindrischen Prüfkörper zeigten sich ebenfalls gute Ergebnisse. Kritisch ist hier weiterhin der vergleichsweise hohe Prüfaufwand. Entgegen der Erwartung weisen die Freiformprüfkörper trotz der rotationsymmetrischen Geometrie bisher die größten Streuungen auf.
Die Ergebnisse der abgeleiteten Zugfestigkeiten aus Spalt- und Biegezugprüfung zeigen, dass eine reproduzierbare Umrechnung für unterschiedliche Betonalter nicht einheitlich möglich ist.
In zukünftigen Untersuchungen werden der Versuchsaufbau der Freiformprüfkörper weiter entwickelt und die Faserorientierung in den unterschiedlichen Geometrien näher untersucht.

Literatur

[1] DIN EN 1992-1-1: 2011-01, Eurocode 2: Bemessung und Konstruktion von Stahlbeton- und Spannbetontragwerken - Teil 1-1: Allgemeine Bemessungsregeln und Regeln für den Hochbau; Deutsche Fassung EN 1992-1-1:2004

[2] Rüsch, H.; Hilsdorf, H.K.: Verformungseigenschaften von Beton unter zentrischen Zugspannungen; Teil 1: Voruntersuchungen. Materialprüfungsamt für das Bauwesen der Technischen Hochschule München. 1963

[3] Eligehausen, R.; Sawade, G.: Verhalten von Beton auf Zug (Behaviour of Concrete in Tension). In: Betonwerk und Fertigteil-Technik 51, Nr. 5, S. 315-322, Nr. 6, S. 389-391. 1985

[4] Malárics, V.: Ermittlung der Betonzugfestigkeit aus dem Spaltzugversuch an zylindrischen Betonproben. Karlsruher Reihe. Massivbauten, Baustofftechnologie, Materialprüfung. Heft 69. 2011

[5] Henseleit, O.; Institut für Massivbau und Baustofftechnologie: Spannungsdehnungslinie von Gasbeton bei hoher Belastungsgeschwindigkeit. Stuttgart: IRB, 1983. - Best. Nr. T 1240

[6] Walraven, J. C.: Verhalten von hochfestem Beton bei unterschiedlichen Belastungsgeschwindigkeiten. Darmstadt: Freunde des Instituts für Massivbau e.V., 1991. - In: Darmstädter Massivbau-Seminar 6 (1991), 7 Seiten

[7] Blaschke, F.; Mehlhorn, G.: Verhalten von Beton unter exzentrischer Zugkraft. Forschungsbericht Nr. 17 aus dem Fachgebiet Massivbau der GHK. DFG Forschungsvorhaben ME 464/35-1. Gesamthochschule Kassel. Universität. 1991

[8] Heilmann, H.G.; Hilsdorf, H.; Finsterwalder, K.: Festigkeit und Verformung von Beton unter Zugspannungen. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 203. Berlin. 1996

[9] ASTM C307-03: Standard Test Method for Tensile Strength of Chemical-Resistant Mortar, Grouts, and Monolithic Surfacings, 2012

[10] Neunzig, C.: Bestimmung der zentrischen Zugfestigkeit von Beton mit einem modifizierten knochenförmigen Probekörper. In: Beton- und Stahlbetonbau 112 (2017), Nr. 7, S. 466

[11] Schmidt, M.; Fehling, E.; Fröhlich, S.; Thiemicke, J.: Nachhaltiges Bauen mit ultra-hochfestem Beton. Ergebnisse des Schwerpunktprogrammes 1182 gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Kassel: University Press. - In: Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau (2014), Nr. 22

[12] Prüfung von Festbeton - Teil 6: Spaltzugfestigkeit von Probekörpern; Deutsche Fassung EN 12390-6:2009

[13] Prüfung von Festbeton - Teil 5: Biegezugfestigkeit von Probekörpern; Deutsche Fassung EN 12390-5:2009

Ansprechpartner:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Michael Raupach
Matthias Kalthoff, M.Sc.
Felix Gillessen
Lehrstuhl für Baustoffkunde
Institut für Bauforschung (ibac)
RWTH Aachen University
Schinkelstr. 3, D-52062 Aachen

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christian Brecher
Caroline Kiesewetter-Marko, M.Sc.
Simo Schmidt, M.Sc.
Lehrstuhl für Werkzeugmaschinen
Werkzeugmaschinenlabor (WZL)
RWTH Aachen University
Steinbachstr. 19, D-52074 Aachen

Authors: Martirena F., Valdes E., Díaz E, Scrivener K.

Preliminary Assessment of Durability of Concrete made using Calcined Clay-Limestone Cement as Binder

1. Introduction

Concrete is by far the most used material in modern civilization[1]. Most concrete is durable, but some aggressive conditions pose problems, particularly with corrosion of reinforcing steel due to chloride and carbonation leading to steel corrosion. [2].

Assessing durability of concrete is a critical issue to forecast Service Life (SL) of an structure[3]. National standards define exposure classes for concrete to perform. The Cuban standard NC 120:2014 defines exposure classes depending on the distance to the seashore, because the main source of chloride is sea water. Four exposure classes are defined: (i) very high, for structured located at less than 500m from the seashore; (ii) high, for elements situated between 500m and 3000m from the seashore; (iii) average, for elements situated between 3km and 20km from the seashore, and (iv) low, for elements situated beyond 20km from the seashore.

The Cuban standard NC 120:2014 has prescriptive figures for water to cement ratio, W/C and minimum cement content, as well as compressive strength for each exposure class. It is common practice not to used blended cements for construction in coastal, aggressive regions. However, it has been proven that the use of Supplementary Cementitious Materials (SCM) can contribute to mitigate the impact of chlorides in concrete, because of the improvement of the pore structure in concrete which hinders the ingress and transport of chloride ions through the matrix [4].

Blended cements, however, have a worse performance against carbonation when compared to Portland cements, mainly because in the former most Calcium Hydroxide (CH) is consumed in the pozzolanic reaction, thus the carbonation buffer is reduced [5,6] However if Relative Humidity (RH) is high, carbonation is hindered since the pore system is saturated.[7,8]

This paper assesses the durability of a concrete made with a ternary binder consisting of Portland clinker, calcined clay and limestone, referred hereafter as “LC3”. This ternary system can allow production of a cement with similar performance to pure Portland cement with only 50% of clinker. The main driver is the synergy between kaolinitic calcined clay and limestone in Portland cement systems, which enables the formation of a very dense pore network that inhibits ion transport through the matrix. [9]

Concrete was designed according to the specs for each exposure class and were place at exposure sites resembling the conditions demanded by the standard. A full, mid-term experimental protocol has been implemented to assess the durability of concrete and see how exposure conditions influence performance. This paper pretends to make a first communication of the results after 6 months of exposure.

2. Materials and Experiments

The limestone-calcined clay-Portland cement was produced in semi-industrial trials carried out in Cuba in 2015 with a clay having kaolinite content above 50%. The proportions of the cement, hereafter named “LC3, Limestone Calcined Clay Cement) were 48% clinker, 30% calcined clay, 15% limestone and 7% gypsum. Table #1 presents results of cement characterization using a Cuban standard similar to EN-196.

Table #1
Properties of binders used in the trials

Cement	% retained >90 µm	Strength 2d Mpa	Strength 7d. Mpa	Strength 28d MPa
LC3-50 2:1	94.5	17.50	31.00	48.12
P35		18.20	40.00	58.90

Table #2
Mix design for concrete subject of this study

Mix design	Exp. class	Strength Expect. (MPa)	W/C expect.	Min. Cement (kg)	SP (kg)	Fine 0-4mm (kg)	Coarse 4-9mm (kg)	Coarse 10-19 (kg)	Water (kg)
H-35	Very high	35.0	0.40	430	3.87	634	352	775	172
H-30	High	30.0	0.45	405	3.65	651	362	796	182
H-20	Low	20.0	0.55	345	3.1	690	384	844	190

Concrete was designed to meet expectations of the NC 120:2014. Table #2 present the mix designs established for concrete to be exposed under three of the four exposure classes. Both LC3 cement and Portland cement were used on a 1=1 basis for substitution. Concretes had a similar performance with the exception of water demand, which in LC3 concrete was raised approximately 30%. Concrete labelled as “H-35” was cured in three different curing systems: 1day, 3days and 28days, in order to assess the impact of curing regime.

Tables #3 and #3a present the mechanical properties of concretes made with LC3 and Portland cement as described. Compressive results at all ages were similar for both PC and LC3 concrete; the small variations are cause by the small differences in water to cement ratio. Concretes fulfil the specs of the standards NC 120:2014.

Table #3
Resulting after casting concrete with LC3

Series	Cement Kg	SP (%)	W/C	Slump cm	Compressive strength (MPa)		
					3d	7d	28d
H-35	430	0.65%	0.43	20	14.00	20.60	36.34
H-30	405	0.65%	0.45	20	10.33	16.30	27.00
H-25	370	0.65%	0.5	20	7.66	15.00	22.33
H-20	340	0.65%	0.55	20	7.00	12.00	18.57

Table #3a
Resulting after casting concrete with Portland cement

Series	Cement Kg	SP (%)	W/C	Slump cm	Compressive strength (MPa)		
					3d	7d	28d
H-35	430	0.65%	0.4	20	23.33	30.00	34.00
H-30	405	0.65%	0.45	20	17.33	23.00	28.00
H-25	370	0.65%	0.5	20	14.33	18.60	23.00
H-20	340	0.65%	0.55	20	12.00	14.70	19.66

Figure 1: exposure sites where the specimens were laid: (left) directly on the seashore (very high); (center) between 500m and 3km from seashore (high); and (right) more than 20km from seashore (low)

Concrete cylinders were cast with the concrete and were laid at three exposure sites: (i) series H-35 directly on the seashore (very high); (ii) series H-30 in a site situated between 500m and 3km from seashore (high); and (iii) series H-20 in a site situated more than 20km from seashore (low). The sides of the cylinders were coated with impermeable paint in order to force the entrance of aggressive substances on the top.

The experimental program carried out was the following:

- Measurement of surface resistivity of fully saturated concrete cores. A four-point probe was used -Wenner probe-; four equally spaced electrodes are placed on the concrete surface. An AC current is injected through the outer two electrodes, and the voltage drop is measured between the two inner electrodes [10]

- Measurement of air permeability of concrete cores using the Torrent method: it measures the coefficient of air-permeability Kt with the PermeaTORR instrument. The coefficient of air-permeability Kt (10-16 m^2) is calculated as function of the increase in pressure recorded in the measuring chamber. [11]
- Chloride ingress and migration, following the Rapid Chloride Test in a chloride diffusion cell, as stated on ASTM 1202. [12]
- Carbonation depth, measured by spraying the exposed surfaced with phenolphthalein. Cores of the elements were taken. The cores were split in two parts so have the carbonated part exposed.

3. Discussion of Results

Surface Resistivity

Measuring the surface resistivity of concrete enables assessment of microstructure and transport properties; in addition, concrete resistivity has been suggested to correlate with the rate of reinforcement steel corrosion.[10] Figure 2 presents the results of measuring surface resistivity in both series at the age of 6 month. The surface resistivity of concrete made with calcined clays is 3 times higher than the one for concrete made with PC with 88% of clinker. The reason for this performance can be attributed to the presence of calcined clays, whose contribution is the reduction of the average pore size, and thus reduces the possibility of ions moving through the pore structure [9]

Figure 2: results of surface resistivity in PC and LC3 concretes at 6 month of exposure.

Figure 3 presents the influence of curing regime on surface resistivity. Whereas concrete made with PC is not sensitive to curing time, LC3 is very sensitive to curing time, as it can be expected from concrete made with a blended cement. LC3 concrete with no curing, however, has a higher resistivity than PC concrete with 28days curing.

Figure 3: impact of curing on surface resistivity in PC and LC3 concretes at 6 month of exposure

Figure 4: air permeability in PC and LC3 concretes at 6 month of exposure

Figure 5: impact of curing on air permeability in PC and LC3 concretes at 6 month of exposure

Air permeability Torrent

The Torrent method for measuring air permeability describes the porosity of the first 50mm layer of concrete. The method is very sensible to changes in moisture content of concrete. The concrete cylinders were taken from the site, brought to the lab and laid until the moisture content was low enough to measure. Figure 4 presents the results of Kt in both LC3 and PC concrete at the age of 6 month. There are no significant differences between both concrete at each cement content and W/C.

Figure 5 presents the results of measuring Kt for concrete cured at 1, 3 and 28 days. Again LC3 concrete is more sensitive to changes in curing regime, as most blended cements. At 3 days of curing there are no significant differences between LC3 and PC concrete. The scatter in the results is caused by the influence of moisture content on the measurement.

Chloride migration

The measurement of the current passing through a concrete slice embedded in a cell where ions are accelerated through a potential, can give a good estimate of the diffusivity of the concrete matrix, expressed through the "coulomb" permeability of the matrix [12]. Figure 6 presents the results measured on specimens at 28day old. These results are very consistent with the results on surface resistivity presented above, and stand for the development of a less connected pore structure in concrete containing calcined clays. It is interesting that even for a low cement content and high W/C, LC3 concrete remain to be considered low permeability.

Figure 6: Results of RPCT performed on concrete slices from LC3 and PC concrete

Carbonation

Results of measuring carbonation on cores taken at the age of 6 months are presented in Figure 7. LC3 concrete is always more sensitive to carbonation, even at the high Relative Humidity (RH) environment close to the seashore (H-35). However, for environments with lower RH (exposure class “low” for H-20) where concretes with higher W/C and less cement are exposed, the differences between PC and LC3 concrete are lower.

Figure 8 presents the impact of curing regime on carbonation performance of both LC3 and PC concrete at very high exposure class. As most blended cement concretes, LC3 concrete is more sensitive to curing that PC concrete. [13,14]

Figure 7: Results of measuring carbonation depth at LC3 and PC concrete at the age of 6 months

Figure 8: Impact of curing regime on carbonation in LC3 and PC concrete

4. Conclusions

- The use of a ternary blend Limestone-calcined clay cement with clinker content around 50% yields a concrete with similar properties to a reference made with Portland cement with clinker content around 90%
- For similar water to cement ratios and cement content the mechanical performance is similar in both cases.
- The presence of calcined clays appears to impact the pore structure of concrete containing calcined clays, which reflects on a higher surface reactivity or permeability, either measured with the Torrent air permeability method or through the Rapid Permeability "Coulomb" Test prescribed in ASTM 1202; when compared to normal concrete made with similar mix design.
- The LC3 system shows a higher carbonation, very similar to what happens for concrete made with blended cement. These systems are more sensitive to curing, whereas poor curing can lead to high carbonation.

Acknowledgements

The authors want to thank the Swiss Agency for Development, SDC, for the contribution to this research through the project "Low Carbon Cement".

References

[1] K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, Eco-efficient cements: POtential, economically viable solutions for a low CO2, cement based materials industry, 2016.

[2] The European cement Association, The role of CEMENT in the 2050 LOW CARBON ECONOMY, 2014.

[3] U. Angst, B. Elsener, C.K. Larsen, Ø. Vennesland, Critical chloride content in reinforced concrete — A review, Cem. Concr. Res. 39 (2009) 1122–1138. doi:10.1016/j.cemconres.2009.08.006.

[4] M.D.A. Thomas, R.D. Hooton, A. Scott, H. Zibara, The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste, Cem. Concr. Res. 42 (2012) 1–7. doi:10.1016/j.cemconres.2011.01.001.

[5] E. Gruyaert, P. Van Den Heede, N. De Belie, Carbonation of slag concrete: Effect of the cement replacement level and curing on the carbonation coefficient - Effect of carbonation on the pore structure, Cem. Concr. Compos. 35 (2013) 39–48. doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.08.024.

[6] S. Martínez-Ramírez, L. Fernández-Carrasco, Carbonation of ternary cement systems, Constr. Build. Mater. 27 (2012) 313–318. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.07.043.

[7] A. V Saetta, B.A. Schrefler, R. V Vitaliani, MOISTURE , HEAT AND CARBON DIOXIDE FLOW, Cem. Concr. Res. 23 (1993) 761–772.

[8] C. Gervais, A.C. Garrabrants, F. Sanchez, R. Barna, P. Moszkowicz, D.S. Kosson, The effects of carbonation and drying during intermittent leaching on the release of inorganic constituents from a cement-based matrix, Cem. Concr. Res. 34 (2004) 119–131. doi:10.1016/S0008-8846(03)00248-5.

[9] M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, K. Scrivener, Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone, Cem. Concr. Res. 42 (2012) 1579–1589. doi:10.1016/j.cemconres.2012.09.006.

[10] U.M. Angst, B. Elsener, On the Applicability of the Wenner Method for Resistivity Measurements of Concrete, ACI Mater. J. 111 (2014). doi:10.14359/51686831.

[11] F. Jacobs, A. Leemann, T. Teruzzi, R. Torrent, E. Denarie, Specification and site control of the permeability of the cover concrete : The Swiss approach Dedicated to Professor Dr . Bernhard Elsener on the occasion of his 60th birthday, Mater. Corros. 63 (2012) 1127–1133. doi:10.1002/maco.201206710.

[12] R.D. Hooton, Bridging the gap between research and standards, Cem. Concr. Res. 38 (2008) 247–258. doi:10.1016/j.cemconres.2007.09.012.

[13] A.A. Park, Carbonation of fly ash concrete, (2001) 217–228.

[14] N. Bouzoubaâ, a. Bilodeau, B. Tamtsia, S. Foo, Carbonation of fly ash concrete: laboratory and field data, Can. J. Civ. Eng. 37 (2010) 1535–1549. doi:10.1139/L10-081.

Autors:

Fernando Martirena	f.martirena@enet.cu	Carretera Camajuani km 5. Santa Clara. Cuba
Eilys Valdes	evaleman@uclv.cu	Carretera Camajuani km 5. Santa Clara. Cuba
Ernesto Díaz	ernesto@ctdmc.co.cu	Carretera Camajuani km 5. Santa Clara. Cuba
Karen Scrivener	Karen.scrivener@epfl.ch	Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, EPFL Bureau MXG239. MX-G Ecublens. CH-1015, Lausanne

Otto, Corinne; Lohaus, Ludger

Entwicklung einer zeiteffizienten Prüfmethodik für Ermüdungsversuche an Beton

1. Einleitung

Aktuelle Weiterentwicklungen in der Betontechnologie führen zu Betonen mit immer höheren Festigkeiten, immer höherer Fließfähigkeit und immer kleinerem Größtkorn. Typische Vertreter dieser innovativen Betone sind Vergussmörtel, die gegenüber hochfestem Normalbeton einen erhöhten Bindemittel- und Feinkornanteil aufweisen. Häufig werden solche Vergussmörtel zur Herstellung von Verbindungen in Windenergieanlagen onshore und offshore eingesetzt [1], wo sie sehr hohen und sehr häufigen zyklischen Beanspruchungen aus Wind, Wellen und Betrieb ausgesetzt sind. Zum Ermüdungsverhalten von hochfesten Vergussmörteln liegen in der Literatur allerdings nur wenige Ergebnisse vor. In neueren Ermüdungsversuchen [2, 3] an hochfesten Vergussmörteln konnte für eine konstante Prüffrequenz von $f_P = 10$ Hz ein frühzeitiges Versagen im Vergleich zu hochfesten Normalbetonen festgestellt werden. Teilweise konnte für hochfeste Vergussmörtel nur 1/100 der zu erwartenden Bruchlastwechselzahlen erreicht werden. Bei diesen Probekörpern konnte eine starke Probekörpererwärmung mit Oberflächentemperaturen bis zu 65 °C gemessen werden. Die hohe Probekörpererwärmung kann zur Ausbildung eines Temperatur- und Feuchtegradienten im Probekörper führen, wodurch Eigenspannungen entstehen können, die sich mit mechanischen Spannungen überlagern können. Die dabei induzierten Schädigungsmechanismen sind derzeit noch nicht vollständig verstanden und Gegenstand aktueller Forschung [3, 4]. Mit geringerer Prüffrequenz nimmt die Probekörpererwärmung im Ermüdungsversuch ab und die Bruchlastwechselzahl steigt - entgegen dem Trend bei Normalbetonen - an. Allerdings steigt mit geringen Prüffrequenzen auch die Versuchsdauer drastisch an. Es ist daher erforderlich, eine Prüfmethodik zu entwickeln, die vorzeitiges, mit der Probekörpererwärmung verbundenes Versagen vermeidet, aber trotzdem eine adäquate Versuchsdauer ermöglicht. Für die Entwicklung einer solchen Prüfmethodik ist es notwendig, eine möglichst hohe, aber dennoch unkritische Prüffrequenz zu wählen. Als Indikator für die Ableitung einer tolerablen Prüffrequenz soll neben der Temperaturentwicklung im Probekörper das viskose Materialverhalten anhand der je Lastwechsel dissipierten Energie ausgewertet werden.

2. Experimentelle Untersuchungen

Die experimentellen Untersuchungen wurden an einem kommerziell erhältlichen Vergussmörtel mit einem Größtkorn von $d_G = 1$ mm durchgeführt. Der Vergussmörtel weist eine mittlere 28-Tage-Festigkeit von $f_{cube,\ 75} = 145$ MPa auf. Sämtliche Probekörper wurden nach 48 Stunden ausgeschalt und bis zur Prüfung bei Normklima (20 °C/65 % RH) gelagert. Die Probekörperabmessungen betrugen d = 60 mm und h = 180 mm. Die Ober- und Unterseiten der Probekörper wurden plan

parallel geschliffen und feinpoliert, um eine gleichmäßige axiale Lasteinleitung zu gewährleisten. Die bezogene Unter- bzw. Oberspannung wurde zu $S_{c,min}$ = 0,05 und $S_{c,max}$ = 0,70 gewählt. Das Alter der Probekörper betrug zwischen 34 und 57 Tagen.
Die Versuche unter monoton steigender Beanspruchung und die Ermüdungsversuche wurden in einer servohydraulischen 500 kN – Universalprüfmaschine durchgeführt. Während der Ermüdungsversuche wurden die aufgebrachte Kraft sowie die axiale Verformung der Probekörper mittels drei, um jeweils 120 ° versetzte, Laserdistanzsensoren gemessen. Außerdem wurde die Probekörpererwärmung mit drei, über die Probekörperhöhe versetzten, Thermoelementen gemessen. Die Untersuchungen unter monoton steigender Beanspruchung wurden kraftgeregelt mit einer Geschwindigkeit von 1,26 kN/s durchgeführt. Die statische Druckfestigkeit wurde basierend auf dem Mittelwert von vier Probekörpern ermittelt und dient als Referenzfestigkeit für die Ermüdungsversuche.
Die zyklischen Versuche wurden ebenfalls kraftgeregelt durchgeführt. Zunächst wurde die Mittellast mit einer Geschwindigkeit von 1,26 kN/s angefahren, um anschließend die sinusförmige zyklische Beanspruchung aufzubringen. Im Rahmen der Untersuchungen wurden verschiedene Prüffrequenzen untersucht. Ein Überblick über die Prüfrandbedingungen ist in Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1: Überblick über die Ermüdungsversuche

Prüffrequenz f_P [Hz]	**Bezogene Oberspannung $S_{c,max}$**	**Bezogene Unterspannung $S_{c,min}$**	**Anzahl der Probekörper [-]**
f_P = 10 Hz	0,70	0,05	5
f_P = 1 Hz	0,70	0,05	3
f_P = 0,1 Hz	0,70	0,05	2
f_P variabel	0,70	0,05	3

Die Ermüdungsversuche mit einer konstanten Prüffrequenz wurden beim Erreichen einer Lastwechselzahl von N_F = 33.100 Lastwechseln ohne ein Versagen abgebrochen und die jeweilige Probe zu einer Durchläuferprobe erklärt. Bei einer konstanten Prüffrequenz von f_P = 0,1 Hz beträgt die Versuchslaufzeit von einem solchen Durchläuferversuch ungefähr 92 Stunden (3,8 Tage). Die Ermüdungsversuche mit variabler Prüffrequenz wurden bei Erreichen einer Lastwechselzahl von N_F = 144.000 Lastwechseln ohne eine Versagen abgebrochen.

3. Entwicklung einer zeiteffizienten Prüfmethodik für Ermüdungsversuche

In Elsmeier [3] wurde ein Ansatz für eine Prüfmethodik mit steigender Prüffrequenz zur Vermeidung von zusätzlichen, temperaturinduzierten Schädigungsmechanismen vorgestellt. Für die Entwicklung der Prüfmethodik wurde der Verlauf der Temperaturentwicklung für verschiedene Einflüsse ausgewertet. Im Gegensatz zu den höher-frequent geprüften Probekörpern, bei denen ein steiler, linearer

Temperaturanstieg zu verzeichnen ist, stellt sich für niedrigere Prüffrequenzen nach einem anfänglichen Temperaturanstieg ein konstantes Temperaturniveau bis zum Versuchsende ein. Dieser charakteristische Verlauf der Temperaturentwicklung wurde als Indikator für die Ableitung einer höher einstellbaren Prüffrequenz verwendet. Die Auswertung der Temperaturentwicklung von Durchläufer-Proben zeigte, dass diese im Mittel nach ca. 3,3 Stunden ein näherungsweises konstantes Temperaturniveau erreichten. Für die Prüfmethodik mit steigender Prüffrequenz wurde, basierend auf dem vorher ermittelten Durchschnittswert, daher eine fixe Zeitdauer einer konstanten Prüffrequenz von vier Stunden gewählt. Danach wurde die Prüffrequenz um jeweils 1 Hz erhöht (vgl. Abb. 1). Die schematische Vorgehensweise der Prüfmethodik ist in Abbildung 1 dargestellt.

Abb. 1: schematische Darstellung der Frequenzintervalle der Prüfmethodik nach Elsmeier [3]

In [5] wurde diese Prüfmethodik für verschiedene Vergussmaterialien angewandt. Für das Material mit einem Größtkorn von d_G = 1 mm konnte nur eine geringe Steigerung der Bruchlastwechselzahl erreicht werden. Die Probekörper versagten spätestens bei einer Prüffrequenz von f_P = 2 Hz. Die Probekörper wiesen einen vergleichsweise starken Temperaturanstieg auf, so dass daraus geschlossen werden kann, dass die Probekörpererwärmung nicht ausreichend reduziert wurde. Die Probekörpererwärmung ist u. a. vom Material abhängig, so dass eine fixe zeitliche Vorgabe der Frequenzstufen für dieses Material nicht geeignet zu sein scheint. Die Dauer der einzelnen Frequenzstufen sollte daher variabel sein.

In früheren Untersuchungen [6-8] konnte ein Einfluss der Prüffrequenz auf die Bruchlastwechselzahl festgestellt werden. So konnte beispielsweise in [6, 7] gezeigt werden, dass für hohe bezogene Oberspannungen $S_{c,max} \geq 0{,}75$ höhere Prüffrequenzen zu höheren Bruchlastwechselzahlen führen. In [2, 3, 8] wurde hingegen festgestellt, dass sich dieser Effekt für geringe bezogene Oberspannungen $S_{c,max} < 0{,}75$ umkehren kann und höhere Prüffrequenzen zu geringeren Bruchlastwechselzahlen führen können. Geringere Prüffrequenzen führen auch zu einer geringeren Probekörpererwärmung. Für die Wahl einer geeigneten Startfrequenz für die Prüfmethodik sollte zunächst der Einfluss der Prüffrequenz auf die Bruchlastwechselzahlen untersucht werden.

3.1 Einfluss der konstanten Prüffrequenz auf das Ermüdungsverhalten

In Anlehnung an die Ergebnisse in [5] wurden drei Prüffrequenzen f_P = 0,1 Hz; 1 Hz und 10 Hz untersucht. Die logarithmierten Bruchlastwechselzahlen für die Prüffrequenzen sind in Abbildung 2 dargestellt.

Abb. 2: Erreichte logarithmierte Lastwechselzahlen für einen Vergussmörtel mit Größtkorn d_G = 1mm bei unterschiedlichen Prüffrequenzen (Mittelwerte aus 10 Proben)

Der Vergleich der logarithmierten Bruchlastwechselzahlen zeigt, dass die Probekörper, die mit einer Prüffrequenz von f_P = 10 Hz untersucht wurden, deutliche höhere Bruchlastwechselzahlen erreichen als die Probekörper, die mit f_P = 1 Hz geprüft wurden. Die Betrachtung der Temperaturentwicklung zeigt, dass mit einer Prüffrequenz f_P = 1Hz die Temperaturdifferenz $\Delta T_{1\,Hz}$ zwar reduziert werden konnte (vgl. Abb. 3), jedoch noch kein konstantes Temperaturniveau, wie in [3] beschrieben, erreicht werden konnte. Es erscheint somit sinnvoll, den Verlauf der Temperaturentwicklung als Indikator für zunehmende innere Schädigungsprozesse mit heran zu ziehen.

Abb. 3: Temperaturdifferenz ΔT im zyklischen Versuch für die untersuchten Prüffrequenzen f_P

Für die Prüffrequenz f_P = 0,1 Hz konnte die Temperaturdifferenz mit $\Delta T_{0,1\,Hz}$ = 7K – 9K deutlich gesenkt und ein konstantes Temperaturniveau erzielt werden. Diese Probekörper erreichten auch die größten Bruchlastwechselzahlen. Bei beiden Probekörpern handelt es sich um Durchläufer-Probekörper, die ohne Versagenseintritt abgebrochen wurden.

Die Prüffrequenz von f_P = 0,1 Hz scheint, selbst bei diesem prüftechnisch sensiblen Vergussmörtel, als Startfrequenz für eine frequenz-steigernde Prüfmethodik ausreichend niedrig zu sein.

3.3 Ansatz für eine Prüfmethodik anhand der dissipierten Energie je Lastwechsel

In Hümme [4] konnte gezeigt werden, dass die dissipierte Energie eine geeignete physikalische Größe zur Beschreibung der Schädigungsentwicklung im zyklischen Versuch ist. Im Rahmen dieses Beitrags soll die dissipierte Energie je Lastwechsel deshalb für die Entwicklung einer geeigneten Prüfmethodik genutzt werden. Unter der dissipierten Energie wird die eingeschlossene Fläche zwischen dem Be – und Entlastungsast der Hysteresekurve (vgl. Abb. 4) bezeichnet.

Abb. 4: Dissipierte Energie je Lastwechsel

Die dissipierte Energie je Lastwechsel ist in Abbildung 5 für die hier untersuchten Prüffrequenzen über die bezogene Bruchlastwechselzahl dargestellt.

Abb. 5: Verlauf der dissipierten Energie je Lastwechsel für die untersuchten Prüffrequenzen f_P = 10 Hz; 1 Hz und 0,1 Hz

Für die beiden Prüffrequenzen f_P = 10 Hz und f_P = 1 Hz stieg die dissipierte Energie je Lastwechsel von Beginn linear an und endete in einem stark ausgeprägten überproportionalen Anstieg. Demnach kann auf einen kontinuierlich fortschreitenden Schädigungsprozess während der Ermüdungsbeanspruchung geschlossen werden. Für die Prüffrequenz f_P = 0,1 Hz ist ein signifikanter Unterschied im Verlauf der

dissipierten Energie je Lastwechsel gegenüber dem zuvor beschriebenen Verlauf feststellbar. Zu Beginn des Ermüdungsversuches stieg die dissipierte Energie je Lastwechsel stark an. Nach dem Erreichen eines Maximums stellte sich dann ein kontinuierlich fallender Verlauf der dissipierten Energie je Lastwechsel bis zum Versuchsende (Versuchsabbruch) ein. Bei beiden Ermüdungsversuchen handelt es sich um Durchläufer-Versuche, die ohne Versagenseintritt abgebrochen wurden. Ein abnehmender Verlauf der dissipierten Energie je Lastwechsel heißt, dass die Hysteresefläche während der Ermüdungsbeanspruchung kleiner wird und damit der Anteil der viskosen Verformungen geringer wird. Das würde bedeuten, dass mögliche, temperaturinduzierte Schädigungsmechanismen durch die Wahl einer geringeren Prüffrequenz reduziert bzw. vermieden werden konnten. Es erscheint daher gerechtfertigt, die Prüffrequenz zu erhöhen, wenn ein fallender Verlauf der dissipierten Energie je Lastwechsel festgestellt werden konnte. Für die Wahl der nächst höheren Prüffrequenz ist zu beachten, dass die Prüffrequenz so langsam gesteigert werden muss, dass für die nächst höhere Prüffrequenz erneut ein fallender Verlauf der dissipierten Energie je Lastwechsel und damit ein Wendepunkt im Verlauf der dissipierten Energie je Lastwechsel erkennbar ist. Für das hier untersuchte Material mit einem Größtkorn von d_G = 1 mm wurde die Prüffrequenz zunächst auf 0,5 Hz erhöht und dann um je 0,5 Hz bis zu einer Prüffrequenz von f_P = 2,5 Hz erhöht.

Um einen Anhaltspunkt für das Erreichen eines Wendepunkts im Verlauf der dissipierten Energie je Lastwechsel im Ermüdungsversuch zu haben, wurde der Zusammenhang zwischen der Temperaturdifferenz ΔT und der dissipierten Energie untersucht.

Abb. 7: Gegenüberstellung des Verlaufes der dissipierten Energie je Lastwechsel und der Temperaturdifferenz ΔT für die Prüffrequenz f_P = 0,1 Hz

Die Temperaturentwicklung kann, im Gegensatz zur dissipierten Energie je Lastwechsel, kontinuierlich im Ermüdungsversuch ausgewertet werden. Die Gegenüberstellung der Verläufe in Abbildung 7 zeigt, dass der Wendepunkt im Verlauf der dissipierten Energie bei beiden Ermüdungsversuchen mit f_P = 0,1 Hz kurz vor bzw. mit dem Erreichen eines konstanten Temperaturniveaus einsetzt. Für erste Tastversuche mit der Prüfmethodik wurde deshalb die Temperaturentwicklung im

zyklischen Versuch kontinuierlich betrachtet. Konnte ein konstantes Temperaturniveau während des Ermüdungsversuches erkannt werden, wurde die Prüffrequenz erhöht.
In Abbildung 8 sind die erreichten logarithmierten Bruchlastwechselzahlen für die einzelnen Prüfrandbedingungen gegenübergestellt.

Prüfmethodik, f_P variabel
f_P = 0,1 Hz
f_P = 10 Hz
f_P = 1 Hz
$S_{c,max}$ = 0,70
$S_{c,min}$ = 0,05
0 1 2 3 4 5 6
logarithmierte Bruchlastwechselzahl log. N_F [-]

Abb. 8: Vergleich der Bruchlastwechselzahlen

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Anwendung der Prüfmethodik zu einer signifikanten Steigerung der Bruchlastwechselzahlen führte. Bei zwei der drei Ermüdungsversuche wurde das Durchläuferniveau für variable Prüffrequenzen erreicht. Für alle drei Tastversuche konnte mit Erreichen eines konstanten Temperaturniveaus auch ein fallender Verlauf der dissipierten Energie je Lastwechsel und damit ein Wendepunkt im Verlauf der dissipierten Energie je Lastwechsel festgestellt werden. Mit der Prüfmethodik konnten um das 10 - fache höhere Bruchlastwechselzahlen gegenüber den mit 10 Hz geprüften Probekörpern erreicht werden (vgl. Abb. 8). Im Mittel konnte eine Bruchlastwechselzahl von 141.580 Lastwechseln (log N_F = 5,151) bei einer Versuchsdauer von ca. 28 Stunden erreicht werden. Das Durchläuferniveau der konstant mit f_P = 0,1 Hz geprüften Probekörper wurde nach ca. 11,5 Stunden erreicht. Damit konnte die Versuchsdauer mittels der Prüfmethodik deutlich gesenkt werden, zusätzliche temperaturindizierte Schädigungsmechanismen konnten weitestgehend vermieden werden und die Bruchlastwechselzahl deutlich gesteigert werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Beitrag wurde ein Ansatz für eine zeiteffiziente Prüfmethodik mit steigender Prüffrequenz für Ermüdungsversuche an einem hochfesten Vergussmörtel vorgestellt. Der Ansatz basiert auf dem Verlauf der dissipierten Energie je Lastwechsel. Für die Entwicklung einer Prüfmethodik wurde zunächst der Einfluss der konstanten Prüffrequenz auf die Bruchlastwechselzahl, die Probekörpererwärmung und die dissipierte Energie je Lastwechsel untersucht. Im Gegensatz zum Verlauf der dissipierten Energie der unter 1 Hz und 10 Hz geprüften Probekörper mit einem steilen Anstieg der dissipierten Energie und einem überproportionalem Ende, weist der Verlauf der mit f_P = 0,1 Hz geprüften Probekörper nach Erreichen eines Wendepunkts einen

fallenden Verlauf der dissipierten Energie je Lastwechsel auf. Bei diesen Probekörpern handelt es sich um Durchläufer-Probekörper, die im Vergleich zu den weiteren konstanten Prüffrequenzen (f_P = 1 Hz und 10 Hz) die größten Bruchlastwechselzahlen aufweisen. Daher wurde die Startfrequenz für die Prüfmethodik zu f_P = 0,1 Hz gewählt. Ein fallender Verlauf der dissipierten Energie je Lastwechsel kann ein Indiz für einen nur noch gering fortschreitenden Schädigungsprozess sein. Das würde bedeuten, dass durch Wahl einer geringeren Prüffrequenz, temperaturinduzierte Schädigungsmechanismen weitestgehend vermieden werden konnten. Es scheint daher gerechtfertigt zu sein, nach Erreichen eines Wendepunkts im Verlauf der dissipierten Energie je Lastwechsel, die Prüffrequenz langsam zu erhöhen.
Die dissipierte Energie je Lastwechsel ist keine im Ermüdungsversuch messbare Größe, weshalb der Zusammenhang zwischen der dissipierten Energie je Lastwechsel und der Temperaturdifferenz im Ermüdungsversuch betrachtet wurde. Bei Erreichen eines konstanten Temperaturniveaus, erreichten die Probekörper jeweils auch einen Wendepunkt im Verlauf der dissipierten Energie je Lastwechsel.
Die Prüfmethodik wurde in einigen Tastversuchen angewandt. Die Bruchlastwechselzahl konnte deutlich gesteigert und die Versuchsdauer gleichzeitig stark reduziert werden. Um die Prüfmethodik bei weiteren Materialien anwenden zu können, muss für jedes Material zunächst der Einfluss der Prüffrequenz auf die Bruchlastwechselzahl und die dissipierte Energie ja Lastwechsel untersucht werden. Aufbauend auf den Ergebnissen kann eine geeignete Startfrequenz gewählt werden.

Literaturverzeichnis

[1] Lohaus, L.; Oneschkow,N. ; Elsmeier, K.; Hümme, J.: *Ermüdungsverhalten von Hochleistungsbetonen in Windenergieanlagen*. Bautechnik 89, 2012, Heft 8, S. 533–541.

[2] Elsmeier, K.; Hümme, J.; Oneschkow, N.; Lohaus, L.: *Prüftechnische Einflüsse auf das Ermüdungsverhalten hochfester feinkörniger Vergussbetone.* Beton- und Stahlbetonbau, Jahrgang 111, Heft 4, Ernst & Sohn, 2016, S. 233-240.

[3] Elsmeier, K.: *Einfluss der Probekörpererwärmung auf den Ermüdungswiderstand von hochfesten Vergussbetonen.* Dissertation, Hannover, 2018

[4] Hümme, J.: *Ermüdungsverhalten von hochfestem Beton unter Wasser.* Dissertation, Hannover, 2018

[5] Otto, C.; Elsmeier, K.; Lohaus, L.: *Temperature effects on the fatigue resistance of high strength grout and high strength concrete.* Proceedings of the fib Symposium 2017, 12.-14.06.2017, Maastricht, Netherlands

[6] Oneschkow, N.: *Analyse des Ermüdungsverhaltens von Beton anhand der Dehnungsentwicklung*. Dissertation, Hannover, 2014

[7] Schneider, S.; Vöcker, D.; Marx, S.: *Zum Einfluss der Belastungsfrequenz und der Spannungsgeschwindigkeit auf die Ermüdungsfestigkeit von Beton*. Beton- und Stahlbetonbau 107,2012, Heft 12, S. 836–845

[8] Hohberg, R.: *Zum Ermüdungsverhalten von Beton*. Dissertation, 2004

Ansprechpartnerin:

Corinne Otto, Institut für Baustoffe, Leibniz Universität Hannover
Appelstr. 9 a, 30167 Hannover

Simon, S., Selleng, C., von Werder, J., Meng, B.

Einfluss der thermischen Behandlung auf die Phasenentwicklung und die Eigenschaften von UHPC

1. Einleitung

UHPC (engl. ultra-high-performance concrete) besitzt hervorragende Festigkeits- und Dauerhaftigkeitseigenschaften. Nach umfangreichen Forschungsarbeiten in den letzten Jahrzehnten findet der Baustoff in einigen Ländern wie Frankreich oder Malaysia bereits breite Anwendung. Neben der Optimierung der Rezeptur und des Mischprozesses ist die thermische Behandlung eine wichtige Vorrausetzung für eine robuste und zuverlässige Herstellung von UHPC-Fertigteilen, wie sie beispielsweise für den TGV Bahnhof Montpellier (Frankreich, 2014) [1] zur Anwendung kamen.
Ähnlich wie beim konventionellen Beton beschleunigt die thermische Behandlung von UHPC die Aushärtung. Aufgrund der Besonderheiten von UHPC (hoher Zementgehalt, hohe Dichtigkeit, niedriger w/z-Wert und damit geringer Hydratationsgrad) bietet die thermische Behandlung im Vergleich zu unbehandeltem Beton zusätzlich folgende Vorteile:

- Nach Beendigung der thermischen Behandlung tritt keine weitere Hydratation auf und die Festigkeitsentwicklung ist weitestgehend beendet. Die Druckfestigkeit in jungem Alter wird immer signifikant erhöht, unter günstigen Bedingungen auch die langfristig erreichte Druckfestigkeit [2-4].
- Die Mikrostruktur der Zementmatrix wird dichter und homogener, was zu einer erhöhten Dauerhaftigkeit führt [2-4].
- Durch die thermische Behandlung wird das Schwinden und Kriechen deutlich reduziert, so dass die Betonfertigteile eine verbesserte Dimensionsstabilität aufweisen [2, 4].
- Die großen Mengen von Restklinker und Klinkerersatzstoffen, die aufgrund des niedrigen w/z-Wertes üblicherweise in erhärtetem UHPC verbleiben, können durch die thermische Behandlung stärker aktiviert werden [4, 5].

Bei der thermischen Behandlung von UHPC unterscheidet man zwischen einer Wärmebehandlung (erhöhte Temperaturen bei Umgebungsdruck) und einer hydrothermalen Behandlung (Temperaturen > 100 °C, bei Wasserdampfsättigungsdruck), welche technisch als Autoklavieren bezeichnet wird. Die Wärmebehandlung von UHPC wird im Normalfall wie folgt durchgeführt: nach dem Ausschalen erfolgt eine Vorlagerungszeit von mindestens 1 Tag im Wasserbad bei Normaltemperatur, gefolgt von einer Verweilzeit von 24 bis 48 h bei erhöhter Temperatur zwischen 60 und 90 °C [4, 6]. Die hydrothermale Behandlung folgt demselben Schema. Die höheren Temperaturen und insbesondere die Drücke ermöglichen eine weitere Verbesserung der Dauerhaftigkeit und Druckfestigkeit zu Lasten höherer Energie- und Produktionskosten [7-9].
Obwohl unstrittig ist, dass UHPC während der Wärmebehandlung vor Austrocknung zu schützen ist, sind die konkreten Anforderungen an den Austrocknungsschutz in der Literatur nicht im Detail beschrieben [4, 6]. Mögliche Schutzoptionen sind das wasserdampfdichte Umwickeln mit Folie, das Einwickeln in feuchtes Gewebe oder die Lagerung in feuchtem Klima oder in Wasser. Während der Hydratation von UHPC

entwickeln sich die selben Phasen wie bei normalem Beton. Ettringite, Portlandit und C-S-H-Phasen treten in der gleichen Reihenfolge auf, unterscheiden sich aber in der prozentualen Verteilung und der Wachstumskinetik [6, 10]. Durch den niedrigen w/z-Wert und die damit unvollständige hydraulische Reaktion ist UHPC jedoch im Vergleich zu normalem Beton durch einen wesentlich höheren Gehalt an Restklinker charakterisiert. Durch die thermische Behandlung von UHPC wird eine intensivierte hydraulische Reaktion angestrebt. Die Struktur der Phasen hängt dabei stark von der Ausgangszusammensetzung der Klinker (hauptsächlich Ca/Si-Verhältnis) und der vorherrschenden Temperatur bzw. Feuchtigkeit ab. Während der hydrothermalen Behandlung von UHPC wird in der aktuellen Literatur insbesondere von der Bildung von Tobermorit ausgegangen, da dieser beim Baustoff Porenbeton für die Festigkeitsbildung verantwortlich ist [11, 12].
Obwohl die Wirksamkeit der thermischen Behandlung von UHPC allgemein anerkannt ist, fehlen systematische Untersuchungen für eine gezielte Optimierung. In der vorgestellten Studie wurde deshalb für verschiedene Arten der thermischen Behandlung systematisch der Einfluss der Vorlagerungszeit und der Dauer der thermischen Behandlung auf die Druckfestigkeit und die Phasenentwicklung untersucht.

2. Versuchsdurchführung
2.1. Ausgangsmaterial

Die für den UHPC verwendete Mischungszusammensetzung basiert auf einer Standardrezeptur des DFG Schwerpunktprogrammes zu UHPC [14] und ist in Tab. 1 angegeben. In der verwendeten Rezeptur wurde auf Zementersatzstoffe, Kalksteinmehl oder Kompositzemente bewusst verzichtet, um das System für ein tieferes Verständnis der Phasenentwicklung so einfach wie möglich zu halten. Auch auf eine Faserverstärkung wurde verzichtet, da diese die Phasenanalytik erschweren und darüber hinaus eine Korrelation zwischen Phasenbestand und Festigkeitsentwicklung unmöglich machen würde.

Tab. 1: Mischungszusammensetzung des UHPC

Rohstoff	**Menge [kg/m³]**
CEM I 52.5 R	832
Mikrosilica (unverdichtet)	135
Quarzmehl (0 – 0.125 mm)	207
Quarzsand (0 – 0.5 mm)	975
PCE Fließmittel	40
Wasser	209

2.2. Experimentelle Durchführung

Nach dem Mischen in einem Hochenergie-Mischer wurde der UHPC in kleine zylinderförmige Silikonformen mit einem Durchmesser und einer Höhe von 22,6 mm gegossen (siehe Abb. 1). Die geringe Probengröße erlaubt die Herstellung von homogenen Proben und verhindert das Auftreten von großen internen Temperaturgradienten bei schneller Erwärmung und Abkühlung. Um den Einfluss der Probengröße auf die thermische Behandlung zu untersuchen und als Referenz für die Druckfestigkeit, wurden zusätzlich Standardprismen (40 × 40 × 160 mm^3) hergestellt.

Abb.1: UHPC-Zylinder in drei verschiedenen Zuständen (von links nach rechts): nach dem Entformen, nach der Wärmebehandlung im heißen Wasserbad und nach dem Schleifen.

Einen Tag nach der Herstellung wurden die Proben ausgeschalt und in einem Wasserbad bei 23 ºC gelagert. Die sich an die Vorlagerung anschließende thermische Behandlung wurde auf vier verschiedene Arten durchgeführt (siehe Tab. 2) In zusätzlichen, hier im Einzelnen nicht aufgeführten Testreihen wurde weiterhin die Vorlagerungszeit (1 bis 27 Tage) und die Dauer der Wärmebehandlung (bis zu 8 Tage) variiert. Nach der thermischen Behandlung wurden die Proben bis zur Festigkeitsprüfung nach 28 Tagen unter Wasser gelagert. Parallel wurden Referenzproben kontinuierlich unter Wasser bei 23 °C gelagert, um Vergleichsdaten für alle einbezogenen Probenalter zu ermitteln.
Die Druckfestigkeit wurde gemäß EN 12390-3 [15] durchgeführt und im Falle der Kleinzylinder mit einer angepassten Belastungsgeschwindigkeit von 960 N/s geprüft, um die kleine Probengröße zu berücksichtigen.
Die qualitative Phasenanalyse wurde mit einem Röntgendiffraktometer (Rigaku Ultima IV) in Bragg-Brentano-Geometrie, mit einem DTex-Detektor und Cu-Kα-Strahlung durchgeführt. Um eine ebenmäßige und homogene Oberfläche zu erhalten, wurden die Zylinder angeschliffen. Der Vorteil der Messungen direkt am Zylinder liegt in dem geringeren Präparationsaufwand, der Möglichkeit durch Schleifen der Probe tiefenaufgelöst zu messen sowie der Wiederverwertbarkeit der Probe für weitere Behandlungen oder Untersuchungen [13].

Tab. 2: Auflistung der verwendeten Arten der thermischen Behandlung

	Behandlungsart	**Besonderheiten**	**Temperatur [°C]**	**Druck [bar]**
1	Heißluft-Wärmebehandlung	ohne Schutz direkt im Trockenschrank	90	1
2	Heißluft-Wärmebehandlung	in Folie eingeschweißt im Trockenschrank	90	1
3	Heißwasser-Wärmehandlung	ohne Schutz im Wasserbad	90	1
4	Hydrothermale Wärmebehandlung	ohne Schutz im Autoklaven	185	11

3. Ergebnisse und Diskussion
3.1 Druckfestigkeiten

Die theoretische Festigkeitsentwicklung der wassergelagerten UHPC-Zylinder kann mit einer Weibull-Verteilungsfunktion beschrieben werden [17, 18]. Die Druckfestigkeit $f_{c,t}$ für ein bestimmtes Betonalter (in Tagen) beträgt danach:

$$f_{c,t} = f_c \left[1 - \exp\left(- (t / T)^k\right)\right] \quad (1)$$

Der Faktor f_c (Druckfestigkeit nach unendlicher Zeit; Endfestigkeit) sowie k und T (Maßstabs- und Formparameter) müssen individuell angepasst werden. Für die unter Wasser gelagerten Zylinder (Referenzproben) wurden folgende Parameter: f_c = 203 MPa; k = 0,39; T = 4,9 ermittelt und die theoretische Referenzkurve in Abb. 2 erstellt. Anhand der Referenzkurve kann der Einfluss der verschiedenen thermischen Behandlungen auf die Druckfestigkeit abgeschätzt werden. Die über die Regressionsfunktion ermittelte Referenz-Druckfestigkeit nach 28 Tagen beträgt für die Zylinder 174,5 MPa. Die Ergebnisse der Festigkeitsprüfung zeigen, dass die ungeschützten Proben aus dem Trockenschrank (Tab. 2, Behandlungsart 1) nach sehr extensiver Wärmebehandlung (lange Vorlagerungs- und Verweildauer) eine Druckfestigkeit aufweisen, die nur knapp über dem Wert der Referenzkurve liegt. Die entsprechenden eingeschweißten (Tab. 2, Behandlungsart 2) bzw. die in einem heißen Wasserbad behandelten Proben (Tab. 2, Behandlungsart 3) erreichen hingegen Festigkeiten, die mit ca. 15 % bzw. 20 % deutlich über der Druckfestigkeit der Referenzkurve (100 %) liegen (Abb. 2). Die höchsten Druckfestigkeiten werden, wie erwartet, mit der hydrothermalen Behandlung erzielt (Tab. 2, Behandlungsart 4). Diese Resultate werden durch den Einfluss der Vorlagerungszeit und der Behandlungsdauer zusätzlich beeinflusst. Wärmebehandelte und hydrothermal behandelte Proben verhalten sich in diesem Aspekt sehr unterschiedlich, was im Folgenden am Beispiel der Heißwasserbehandlung und der hydrothermalen Behandlung beschrieben wird.

Abb. 2: Einfluss der thermischen Behandlung von UHPC-Kleinzylindern auf die Druckfestigkeit im Vergleich zur Referenz. Die durchgehende schwarze Linie repräsentiert die Festigkeitsentwicklung der im Wasserbad bei 23 °C gelagerten Referenzproben gemäß Gleichung (1). Messwerte sind mit einem Symbol, angenommene Trends der Festigkeitsentwicklung sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet.

Bei einer Wärmebehandlung im Heißwasserbad (90 °C) steigt die Druckfestigkeit mit zunehmender Behandlungszeit (Abb. 3, links). Eine signifikante Abhängigkeit der Druckfestigkeit von der Vorlagerungszeit ist dagegen nicht zu beobachten (Abb. 3, rechts). Allerdings zeigt sich, dass das Optimum der Vorlagerungszeit von der Dauer der Wärmebehandlung abhängt. Eine Vorlagerungszeit von 4 Tagen und eine anschließende Behandlung im Heißwasserbad über 144 h ergab den maximalen Festigkeitszuwachs von 20 % im Vergleich zu den Referenzproben. Die ausführlichen Ergebnisse für die thermische Behandlung sind in [18] ausführlich beschrieben.

Abb. 3: Relative Änderung der Druckfestigkeit von UHPC-Kleinzylindern bezogen auf die Referenz (100 %), die bei 90 °C im Heißwasserbad behandelt und nach insgesamt 28 Tagen geprüft wurden. Links: in Abhängigkeit von der Verweilzeit (Vorlagerzeit = 4 Tage); Rechts: in Abhängigkeit von der Vorlagerungszeit (Verweilzeit = 24 h).

Bei der hydrothermalen Behandlung führen Verweilzeiten bis zu 20 h zu einer maximal 25 % höheren Druckfestigkeit im Vergleich zu den Referenzproben. Eine Verlängerung der Behandlungsdauer über einen Tag hinaus ergibt keinen signifikanten Anstieg der Druckfestigkeit. Allerdings wird aber auch keine signifikante Abnahme der Druckfestigkeit, wie von z.B. Yazıcı [19] beschrieben, beobachtet.
Während in den früheren Studien die Dauer der Hydrothermalbehandlung höchstens 48 h betrug, wurde in dieser Studie die Behandlungszeit auf bis zu einer Woche verlängert, um den Einfluss auf die Druckfestigkeit detaillierter zu überprüfen. Dabei wurde festgestellt, dass die Druckfestigkeiten ähnlich bzw. nur geringfügig niedriger im Vergleich zu kürzeren Verweilzeiten sind, aber immer signifikant über der Referenzfestigkeit liegen (> 20 %).
Die Vorlagerungszeit im Bereich zwischen 1 und 27 Tagen zeigt keine wesentliche Abhängigkeit auf die Druckfestigkeit. Eine detaillierte Beschreibung des Einflusses der hydrothermalen Behandlung findet sich in [20].

3.2 Phasenzusammensetzung

Die thermische Behandlung von UHPC hat einen signifikanten Einfluss auf die Phasenzusammensetzung. Abb. 4 zeigt einen Vergleich der Röntgendiffraktogramme

von unterschiedlich behandelten Kleinzylinder-Proben. In den Referenzproben, die 28 Tage im Wasserbad gelagert wurden, zeigt sich der typische Phasenbestand für Festbeton: Portlandit (P), Ettringit (E), amorphe C-S-H-Phasen und Restklinker (insbesondere Alit und Ferrit; A, F).

Abb. 4: Röntgendiffraktogramme der Referenzprobe (Wasserlagerung), der in Heißwasser (90 °C) behandelten Probe sowie der hydrothermal behandelten Probe (185 °C) unterschieden in Kernbereich und Oberfläche: E-Ettringit; A - Alit; P - Portlandit; F – Ferrit; H - Hydroxylellestadit; G – Hydrogranat; Q – Quarz; T-Tobermorite; C-S-H - amorphe C-S-H-Phasen.

Im Gegensatz dazu ist der Gehalt an Portlandit in den Proben, die im Heißwasser bei 90 °C behandelt wurden, bereits reduziert. In den hydrothermal (185 °C, 15 bar) behandelten Proben wird Portlandit vollständig in der puzzolanischen Reaktion mit dem verfügbaren SiO_2 aus Mikrosilka und Quarzmehl zu C-S-H-Phasen umgewandelt. Diese sehr ausgeprägte Reaktion ist vermutlich der Hauptfaktor für die Erhöhung der Druckfestigkeiten [20]. Weiterhin zeigt sich eine geringe Reduktion der Restklinkerphasen (Alit und Ferit) durch Hydratation im Wesentlichen zu C-S-H-Phasen während der Behandlung im Heißwasserbad. In den hydrothermal behandelten Proben wird der Alit-Gehalt weiter reduziert, ist allerdings auch nach einer Verweilzeit von 120 h immer noch nachweisbar. Laut thermodynamischen Berechnungen wird im gesättigten C-S-H-System zwischen 100 und 200 °C die Mineralphase Tobermorit gebildet [11, 22]. Auch Yazıcı et al. [19] erklären die hohe Festigkeit von autoklaviertem UHPC mit der Bildung von Tobermorit. In dieser Studie wurde Tobermorit jedoch nicht im Kern der Probe, sondern nur auf der Oberfläche nachgewiesen, weitere Informationen dazu finden sich in [13]. Die erhöhte Festigkeit von hydrothermal

behandeltem UHPC ist daher im vorliegenden Fall nicht auf die Bildung von Tobermorit zurückzuführen.
Da bei Temperaturen über 70 °C Ettringit zerfällt [21] ist der Gehalt an Ettringit in den wärmebehandelten Proben bereits stark reduziert. Im Gegensatz zu normalem Beton ist UHPC nicht anfällig für das Risiko einer verzögerten Ettringitbildung (DEF) [9], da die für eine schädliche Bildung von sekundärem Ettringit erforderliche Feuchtigkeitszufuhr durch die geringe Permeabilität von UHPC verhindert wird. In den hydrothermal behandelten Proben (185 °C, 15 bar) ist Ettringit nicht mehr nachweisbar da er bereits vollständig zersetzt ist. Im Hinblick auf eine mögliche Gefährdung durch Sulfattreiben ist sehr aufschlussreich, dass eine stabile Einbindung der Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden konnte: der durch die Ettringitzersetzung freiwerdende Schwefel wird in einer neu gebildeten Phase Hydroxylellstadit gebunden und das freigesetzte Aluminium des Ettringits zusammen mit dem Eisen von Ferit wird im Hydrogranat aufgenommen.
Die vorliegenden Ergebnisse verdeutlichen, dass der Grund für die höhere Festigkeit thermisch behandelter UHPC-Proben eine verstärkte puzzolanische Reaktion ist, die bei der hydrothermalen Behandlung darüber hinaus durch eine verstärkte hydraulische Reaktion unterstützt wird. Durch die Veränderung bestehender und die Bildung von zusätzlichen C-S-H-Phasen wird das Gefüge homogenisiert und Hohlräume und Risse verfüllt. Bei 90 ºC sind diese Reaktionen viel weniger ausgeprägt als bei 185 ºC und entsprechendem Wasserdampfsättigungsdruck.

3.3 Zonierung

Auf den Bruchflächen nach Spaltung der ungeschützt und eingeschweißt im Trockenschrank bei 90 °C wärmebehandelten Prismen ist eine deutliche Zonierung im mm- bis cm-Bereich zu erkennen (Abb. 5). Es ist davon auszugehen, dass die kleinen Zylinderproben die Eigenschaften dieser oberflächennahen Zone widerspiegeln. So erklärt sich, dass sich die Einflüsse einer thermalen Behandlung an Kleinzylindern sehr deutlich nachweisen lassen, bei den größeren Prismen jedoch nur gering ausfallen [18]. Da diese mögliche oberflächennahe Schwächung der Mikrostruktur, die bei den Prismen auch visuell in Erscheinung tritt, großen Einfluss auf die Dauerhaftigkeit haben können, ist eine weitergehende Analyse der Ursache von großer Bedeutung.
In Abhängigkeit von der Vorlagerungszeit, der Behandlungsdauer und den Lagerungsbedingungen nach der Wärmebehandlung sind auf den Bruchflächen der Prismen zwei bzw. drei Bereiche durch ihre Farbgebung klar voneinander zu differenzieren: ein dunklerer Kernbereich (in Abb. 5 mit 1 bezeichnet), eine innere, hellere Randzone (2) und eine äußere, sehr dunkle Randzone (3). Die dunkle äußere Randzone tritt nur auf, wenn die Proben nach der Wärmebehandlung unter Wasser gelagert wurden. Wenn die Proben an Luft gelagert wurden (< 65 % RH), fehlt diese Zone komplett. Generell sind die Zonen nach ungeschützter Wärmebehandlung breiter als nach der in Folie eingeschweißten Behandlung. Da die Zonierung auch nach vollständiger Rücktrocknung stabil ist, kommt als Ursache für die Helligkeitsunterschiede nur eine permanente Änderung der Eigenschaften des Gefüges bestehend aus Porenstruktur und Phasenbestand in Frage, die sich durch die Austrocknung (innerer heller Rand) und Wiederbefeuchtung (äußere dunkle Randzone) herausgebildet haben. Makroskopisch sind über den Querschnitt weder Unterschiede in der Porosität noch Mikrorisse zu erkennen.
Bislang wurde eine ähnliche Zonierung nur für die hydrothermale Behandlung von UHPC beschrieben, allerdings blieb auch hier die Ursache unklar [8]. Da die Zonierung insbesondere für die Dauerhaftigkeitseigenschaften von großer Bedeutung sein kann,

werden aktuell die Unterschiede in der Porenstruktur und der Phasenzusammensetzung sowie die sich daraus ergebenden Konsequenzen weiter erforscht.

Abb. 5: Querschnitt eines Prismas, das in einem Trockenschrank bei 90°C ungeschützt wärmebehandelt und anschließend im Wasserbad gelagert wurde mit deutlich sichtbarer Zonierung. Die Bildbreite beträgt 40 mm.

4. Zusammenfassung

Mit der Untersuchung von UHPC-Kleinzylindern konnte der Einfluss einer Wärmebehandlung und einer hydrothermalen Behandlung auf relevante Eigenschaften systematisch herausgearbeitet werden. Im Falle der für die Studie verwendeten Rezeptur konnte die 28-Tage-Druckfestigkeit gezielt erhöht werden. Für die erreichbare Festigkeitssteigerung spielt die Art des Schutzes gegen Austrocknen eine entscheidende Rolle.

Bei optimaler Wärmebehandlung im Heißwasserbad kann ein maximaler Druckfestigkeitsanstieg von ca. 20 % erreicht werden. Werden die Prismen, wie in der Praxis üblich, dagegen an Luft wärmebehandelt, wird in Anhängigkeit des Schutzes gegen Austrocknung die Referenzfestigkeit um nur 3 % (ungeschützte Wärmebehandlung) oder aber um bis zu 15 % (in Folie eingeschweißte Zylinder) überschritten. Eine hydrothermale Behandlung bei 185 °C und 1.1 MPa führt generell zu einem höheren Druckfestigkeitsanstieg von etwa 25 %.

Während bei der Wärmebehandlung im Heißwasserbad die Festigkeit in komplexer Weise von der Vorlagerungszeit und der Dauer der Wärmebehandlung abhängt, ist die Vorlagerungszeit – solange ein Minimum eingehalten wird - für die Hydrothermalbehandlung von untergeordneter Bedeutung. Die Festigkeit nimmt bei der Hydrothermalbehandlung bis zu einer Dauer von 20 h kontinuierlich zu. Darüberhinausgehende Behandlungsdauern führen entgegen der gängigen Meinung nicht zu einem signifikanten Festigkeitsabfall.

Nach der thermischen Behandlung bei 90 °C ist röntgenografisch eine signifikante Reduktion von Portlandit und Ettringit festzustellen. Nach der hydrothermalen Behandlung waren beide Phasen nicht mehr nachweisbar und es wurden die neu gebildeten Mineralphasen Hydroxylellestadit und Hydrogranat detektiert.

Tobermorit konnte in den hydrothermal behandelten UHPC nicht im Kern, sondern nur auf der Oberfläche der Proben nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu Porenbeton ist damit die Festigkeitszunahme nicht auf die Tobermoritbildung, sondern die durch Hydrothermalbehandlung verstärkte puzzolanische und hydraulische Reaktion unter Bildung röntgenamorpher C-S-H Phasen zurückzuführen.

Danksagung

Die Studie wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) (Sachbeihilfe ME 1461 / 11-1) finanziell unterstützt. Die Autoren danken Katja Gröger für die Durchführung der Experimente zur Wärmebehandlung.

Literatur

[1] Mimram, M.; Bonera, M.; Barrau, G.; Mazzacane, P.: *Roofing of Montpellier - South of France TGV Station*, AFGC-ACI-fib-RILEM Int. Symposium on Ultra-High Performance Fibre-Reinforced Concrete, Montpellier, Frankreich, RILEM proceedings pro106, (RILEM Publications 2017) S. 837 -856

[2] AFGC, *Ultra High Perfomance Fibre-Reinforced concretes: Recommendations,* Documents scientifiques et techniques, Association Francaise de Génie Civil (AFGC), Paris, Frankreich, 2013

[3] Ahlborn, T.M.; Misson, D.L.; Peuse, E.J.; Gilbertson, C.G.: *Durability and Strength Characterization of Ultra-High Performance Concrete under Variable Curing Regimes*, 2nd International Symposium on Ultra High Performance Concrete, Kassel, Deutschland, Kassel University Press (2008), S. 197-204

[4] Fehling, E.; Schmidt, M.; Walraven, J.; Leutbecher, T.; Fröhlich, S.: *Ultra-high performance concrete UHPC : Fundamentals, Design, Examples*, Beton-Kalender Series, Ernst & Sohn, 2014

[5] Fontana, P.; Lehmann, C.; Müller, U.; Meng, B.: *Reactivity of Mineral Additions in Autoclaved UHPC*, International RILEM Conference on Material Science - Additions Improving Properties of Concrete, Aachen, Deutschland, RILEM Proceeding pro077, RILEM Publications (2010), S. 69-77.

[6] DAfStb, *Sachstandsbericht Ultrahochfester Beton*, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, DAfStb-Heft 561, Beuth Verlag GmbH, 2008

[7] Müller, U.; Kühne, H.-C.; Meng, B.; Nemecek, J.; Fontana, P.: *Micro texture and mechanical properties of heat treated and autoclaved Ultra High Performance Concrete (UHPC)*, 2nd International Symposium on Ultra High Performance Concrete, Kassel, Deutschland, Kassel University Press (2008), S. 213-220

[8] Fontana, P.; Lehmann, C.; Müller, U.: *Influence of hydrothermal curing on micro structure and mechanical properties of ultra-high performance concrete*, 9th International Symposium on Brittle Matrix Composites, Warschau, Polen, Woodhead Publishing Ltd (2009), S. 391-398

[9] Heinz, D.; Ludwig, H.-M.: *Heat Treatment and the Risk of DEF Delayed Ettringite Formation in UHPC*, Proceedings of the International Symposium on Ultra High Performance Concrete, Kassel, Germany, Kassel University Press (2004), S. 717-730

[10] Korpa, A.; Kowald, T.; Trettin, R.: *Phase development in normal and ultra high performance cementitious systems by quantitative X-ray analysis and thermoanalytical methods*, Cement and Concrete Research, 39 (2009) 2, S. 69-76

[11] Luke, K.: *Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180 °C*, Cement and Concrete Research, 34 (2004) 9, S. 1725-1732

[12] Shatat, M.R.: *Effect of hydrothermal curing on the hydration characteristics of artificial pozzolanic cement pastes placed in closed system*, Applied Clay Science, 96 (2014), S. 110-115

[13] Simon, S.; Selleng, C.; Meng, B.: *Prompt Phase Analyses of Ultrahigh-Performance Concrete*, Journal of Materials in Civil Engineering, 30 (2018) 3, S. 1–5

[14] Bornemann, R.; Schmidt, M.; Fehling, E.; Middendorf, B.: *Ultra High Performance Concrete UHPC - Composition, Properties and Applications*, Beton- und Stahlbetonbau, 96 (2001) 7, S. 458-467

[15] EN 12390-3:2009: *Testing Hardened Concrete - Part 3: Compressive Strength of Test Specimens*, CEN: Comite Europeen de Normalisation, 2009

[16] Fládr, J.; Broukalová, I.; Bílý, P.: *Determination of Conversion Factors for Compressive Strength of HPFRC Measured on Specimens of Different Dimensions*, RILEM-fib-AFGC Int. Symposium on Ultra-High Performance Fibre-Reinforced Concrete, Marseille, Frankreich, RILEM proceedings pro087, RILEM Publications (2013), S. 731-738

[17] FHWA: *Material Property Characterization of Ultra-High Performance Concrete*, Technical Report, FHWA-HRT-06-103, US Department of Transportation: Federal Highway Administration, 2006

[18] Selleng, C.; Meng, B.; Gröger, K.; Fontana, P.: *Einflussgrößen auf die Wirksamkeit einer Wärmebehandlung von Ultrahochfestem Beton(UHFB)*, Beton- und Stahlbetonbau, 112 (2017) 1, S. 12-21

[19] Yazıcı, H.; Deniz, E.; Baradan, B.: *The effect of autoclave pressure, temperature and duration time on mechanical properties of reactive powder concrete*, Construction and Building Materials, 42 (2013), S. 53-63

[20] Selleng, C.; Fontana, P.; Meng, B., *Phase Composition and Strength of thermally treated UHPC*, Proceedings of Hipermat 2016 - 4th International Symposium on Ultra-High Performance Concrete and High Performance Construction Materials Kassel, Kassel, Germany, Kassel University Press (2016), S. 8

[21] Odler, I.: *Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement*, Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Oxford, England, Butterworth-Heinemann (2003), S. 241-297

[22] Glasser, F.P.; Hong, S.Y.: *Thermal treatment of C–S–H gel at 1 bar H_2O pressure up to 200 °C*, Cement and Concrete Research, 33 (2003) 2, S. 271-279

[23] Fontana, P., Müller, U.; Malaga, K.; Lagerblad, B.; Meng, B.: *Precast Concrete Façade Elements with Low Embodied Energy*, ENBRI Workshop - reaching the Nearly Zero-Energy Goal for Buildings, Borås, Sweden, SP Rapport 2011:20, Technical Research Institute of Sweden (2011), S. 1-8

Ansprechpartner:

Dr. rer. nat. Sebastian Simon sebastian.simon@bam.de
Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM)
Fachbereich 7.1 Baustoffe
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

Wassmann, K.; Lunk, P

Ultrahochleistungs-Faserbeton – Regelungen im Schweizer SI-A-Merkblatt 2052 und aktuelle Anwendungen

Einleitung

Ultrahochleistungs-Faserbeton (UHFB) wird in der Schweiz seit mehr als 15 Jahren für die Abdichtung, Verstärkung und den Schutz von Bauwerken eingesetzt. Seit März 2016 ist das SIA Merkblatt 2052 [1] in Kraft, welches die Baustoffe, die Bemessung und die Ausführung als Vor-Norm regelt. Die Gliederung des Merkblattes folgt dabei der Struktur der Schweizerischen Betonbau Norm SIA 262 im Bereich der Bemessung. Für die Charakterisierung des Werkstoffes wurde der Grundgedanke des Betons nach Eigenschaften, wie sie in der Betonnorm SN EN 206 definiert wird, zugrunde gelegt.

Da diese Eigenschaften sich ebenso wie die Verwendung des UHFB von normalem oder hochfestem Beton unterscheiden, wurden materialspezifische Prüfungen entwickelt.

Das SIA Merkblatt 2052 wird aus der Sicht des Baustoffproduzenten erläutert. Ergänzend dazu werden aktuelle Anwendungen im Bereich Verstärkung und Neubau vorgestellt.

Anforderungen des SIA Merkblattes 2052:2016 und der Korrigenda C1:2017 an den Baustoff UHFB

Das Merkblatt regelt die Verwendung von UHFB für die verschiedenen Einsatzmöglichkeiten in Bauwerksbereichen, die sich aus starken Umwelteinflüssen, Eigenspannungen oder hohen mechanischen Beanspruchungen ergeben:

- Starke Umwelteinflüsse
  Entsprechend den Expositionsklassen XD2b, XD3 und XF4 sowie bei chemischem Angriff.
- Hohe mechanische Beanspruchungen
  Ergeben sich in Bereichen grosser Beanspruchungen infolge andauernder oder vorübergehender Überprüfungs- oder Bemessungssituationen, bei aussergewöhnlichen Einwirkungen (Anprall, Explosion, Erdbeben) sowie infolge von Abrasion.
- Hohe lokale Beanspruchungen
  Ergeben sich bei Kräftekonzentration und Bereichen von Krafteinleitungen oder Kraftumlenkungen. Diese führen in der Regel zu hohen Anforderungen an die Duktilität.

Um den verschiedenen Anwendungsfeldern gerecht zu werden, wurden im SIA Merkblatt 2052 drei verschiedene UHFB Sorten definiert. Während die UHFB Sorte U0 kein

verfestigendes Verhalten aufweist, zeigen die UHFB Sorten UA und UB ein deutlich verfestigendes Verhalten unter Belastung.

Als Verfestigung (Strain hardening) wird dabei die mechanische Eigenschaft eines Baustoffs bezeichnet, die durch eine Zunahme der Zugspannungen bei zunehmender Verformung nach Überschreiten der Elastizitätsgrenze charakterisiert ist (Bild 1). Erst ab einer Verfestigung von mehr als 1,5 bis 2 % beginnt die Entfestigung (Strain softening), die durch eine kontinuierliche Abnahme der Zugspannungen nach Überschreiten der Zugfestigkeit charakterisiert ist.

Bild 1: Idealisierte Materialgesetze für UHFB der Sorten UA und UB unter Zugbeanspruchung, links Verfestigungsverhalten und rechts Entfestigungsverhalten (Merkblatt 2052)

Im Merkblatt wurden die erforderlichen mechanischen Eigenschaften des UHFB definiert, die für die jeweilige UHFB Sorte (Leistungsklasse) zu erfüllen sind. Damit ist es möglich, flexibel auf aktuelle Entwicklungen zu reagieren, sei es in der Weiterentwicklung von CO_2 reduzierten Zementen, sei es bei der Verwendung von Hochleistungsstahlfasern. Damit die gewünschte Sicherheit bei der Verwendung von UHFB sichergestellt werden kann, sind die nachfolgenden, für die Bemessung und Anwendung relevanten Eigenschaften, definiert und beschrieben:

- Zugverhalten, definiert durch die Zugfestigkeit f_{Utu}, die elastische Grenzzugfestigkeit f_{Ute}, sowie die dazugehörige Dehnung bei Erreichen der Zugfestigkeit ε_{Utu} und Entfestigung (spezif.Bruchenergie G_{FU}, sowie die maximale Rissöffnung $w_{Ut,max}$
- Druckfestigkeit f_{Uck}
- Elastizitätsmodul E_U
- Querdehnungszahl ν_U
- Temperaturausdehnungskoeffizient α_U
- Schwindmass ε_{Us} und Kriechzahl $\varphi_{U\,(t,t0)}$

Zur Bestimmung des Zugverhaltens wurden zwei neue Prüfmethoden entwickelt, die sich an der dünnschichtigen Verwendung des Baustoffes orientieren. Diese Prüfungen sind in den Anhängen des SIA Merkblattes beschreiben.

Im Anhang D des Merkblattes (Prüfung des Zugverhaltens) wird ein Verfahren festgelegt, mit dem die Kraft-Verformungs-Antwort unter einachsiger Zugbeanspruchung eines ungekerbten Prüfkörpers aus UHFB erhalten wird. Die Kraft-Verformungs-Antwort der insgesamt 6 Prüfkörper aus UHFB wird durch seine jeweils vollständige Kraft-Verformungs-Kurve beschrieben bis zum Erreichen einer Restkraft von 20% der Maxi-

malkraft oder einer mittleren Längenänderung des Prüfkörpers im Messbereich, die 20% grösser als die halbe maximale Faserlänge ist. Die mittlere Verformung, sie dazugehörige Spannung und die Dehnung im elastischen und verfestigenden Bereich werden anhand der Prüfkörpergeometrie festgelegt und direkt aus den Messwerten zu bestimmt.

Das zweite Prüfverfahren im Anhang E (Biegezugfestigkeit) ist eine indirekte Prüfung mittels 4-Punkt-Biegezugprüfung an Plattenprüfkörpern. Im Verfahren wird die Kraft-Durchbiegungs-Antwort unter 4-Punkt-Biegung eines Prüfkörpers aus UHFB erhalten. Sie wird beschrieben durch seine vollständige Kraft-Durchbiegungs-Kurve bis zum Erreichen einer Restkraft von 20% der Maximalkraft oder einer mittleren Durchbiegung in Spannweitenmitte von 25 mm. Unter Anwendung einer vereinfachten inversen Analyse werden die erforderlichen Parameter wie elastischen Grenzzugfestigkeit f_{Ute} , Elastizitätsmodul E_U und Zugfestigkeit f_{Utu} ermittelt.

Für beide Prüfungen werden Probekörper mit einer Dicke von 30mm verwendet.

Im Anhang B (Qualitätssicherung) sind die erforderlichen Prüfungen für die Erstprüfung des UHFB-Produktes hinterlegt. Die Ergebnisse führen zu einer Zuordnung zu den UHFB-Sorten U0 (nicht verfestigend) oder UA, UB (verfestigend), wie sie in der Tabelle 1 des Merkblattes aufgeführt werden.

Sorte		U0
		Nicht verfestigend
f_{Utek}	N/mm²	≥ 7,0
f_{Utuk}/f_{Utek}		> 0,7
ε_{Utu}	‰	
f_{Uck}	N/mm²	≥ 120

		UA	UB
		Verfestigend	
f_{Utek}	N/mm²	≥ 7,0	≥ 10,0
f_{Utuk}/f_{Utek}		> 1,1	> 1,2
ε_{Utu}	‰	> 1,5	> 2,0
f_{Uck}	N/mm²	≥ 120	≥ 120

Tabelle 2 Auszug aus dem SIA-Merkblatt 2052:2016, Korrigenda C1:2017
(Zugfestigkeit f_{Utu}, elastische Grenzzugfestigkeit f_{Ute}, sowie die dazugehörige Dehnung bei Erreichen der Zugfestigkeit ε_{Utu}, Druckfestigkeit f_{Uck})

Die Erfahrungen, die in den ersten knapp zwei Jahren hinsichtlich der neuartigen Prüfungen gesammelt werden konnten, flossen in Form angepasster Vorgaben der SIA Arbeitsgruppe UHFB betreffend der Prüfdurchführung und Auswertung in ein Korrigenda C1 zum Merkblatt SIA 2052:2016 [2] ein. Klarstellungen in den Begrifflichkeiten, z.B. Grenzzugspannung anstelle Grenzzugfestigkeit sowie Korrekturen im Bereich der Tragwerkanalyse und Bemessung ergänzten das Korrigenda, das in der Normenkommission SIA262 Betonbau im Juli 2017 freigegeben wurde.

Damit wurde bereits vor dem festgelegten Zyklus von 3 Jahren Anpassungen am Merkblatt vorgenommen, die die Anwendung des UHFB unterstützen und von Seiten des Marktes begrüsst wurden. Die schlanke Struktur in den normengebenden Gremien, welche sich durch eine exzellente Zusammenarbeit zwischen Planern, Bauingenieuren, Produzenten und Hochschulen auszeichnet, erlaubt es, auch wirklich neuartige und anspruchsvolle Baustoffe in eine Vor-Norm zu überführen und ihre Anwendbarkeit eng zu begleiten.

UHFB ist ein mit Kurzfasern hochgradig verstärkter, zementgebundener Verbundbaustoff. UHFB ist kein Beton gemäss der Definition in der Norm SN EN 206. Das Misch-

wasser wird beim Erhärten von UHFB vollständig verbraucht, womit sich keine kommunizierende Kapillarporen bilden können und ein Wassereintritt von aussen in den UHFB vernachlässigbar gering ist. Damit verfügt UHFB über eine hohe Packungsdichte und hohe mechanische Eigenschaften.

Während zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften neue Prüfungen erarbeitet und beschrieben wurden (Anhänge D und E des Merkblattes 2052), existieren solche angepassten Prüfmethoden für die Leistungsbeschreibung der Dauerhaftigkeit nicht. Die Beschreibung derselben, basierend auf Prüfungen, die für Normalbeton entwickelt wurden, haben somit nur orientierenden Charakter (Tabelle 3). Dennoch sind sie für die Entscheidung über die Verwendung des Werkstoffes durch Kenntnis der Dauerhaftigkeitseigenschaften wichtig.

Eigenschaft	Leistungsklasse	Bemerkung
Abrasion und Schlagzähigkeit	Verschleisswiderstandsklasse A6 (gemäss SIA 252)	entspricht einem Abrieb von 4,4 g/cm^2 im Böhmetest
Widerstand gegen Chlorid / Frost/ Tausalz-bean-spruchung	Die Dichtheit ist bis zu 1'000 mal höher als von normalem Beton, somit alle damit verbunden Eigenschaften (Chloridwiderstand, Luftpermabilität und Frostabwitterung)	Chlorideindringwiderstand mit nicht messbar, da stahlfaserbewehrt; Messung Permeabilität mittels Torrent-Verfahren
Widerstand gegen Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR)	Schweizer AAR-Performancetest (UHFB, Lagerung bei 60°C) bestanden	AKR kann sich im UHFB nicht entwickeln, da er sehr dicht ist und über kein freies Wasser (Reaktionsvoraussetzung) verfügt
Erhöhter Säure-Widerstand (ESW)	Nachweis eines erhöhten Säurewiderstandes von 0.2 mm	Materialabtrag ist somit fünffach tiefer als beim hochfesten Referenzbeton C70/85
Widerstand gegen Karbonatisierung	Karbonatisierung nicht messbar	<0,1mm nach 56 Tagen in 1%-iger CO2-Atmosphäre

Tabelle 3: Prüfergebnisse und Beurteilungen der UHFB Sorten UB (Holcim 710, Holcim 707) in verschiedenen Dauerhaftigkeitsprüfungen

Prüfergebnisse und Einstufung am Beispiel der UHFB Sorte UB Holcim 710

Von Anbeginn hat die Holcim Schweiz AG in enger Kooperation mit der EPFL in Lausanne ultrahochleistungs-Faserbetone produziert und ihre Anwendung im Markt begleitet [3]. Anhand der nun verfügbaren Einstufungsprüfungen ist eine Zuordnung der Produkte in die UHFB Sorten UB, UA und U0 möglich.

Damit stehen dem Planer und Ingenieur leistungsstarke UHFB zur Verfügung, unabhängig davon, ob er eine Deckenverstärkung mit bewehrtem UHFB der Sorte UB plant oder eine hochveschleissfeste Beschichtung im Wasserbau mit der Sorte UA.

Bild 1: Prüfeinrichtung für die Bestimmung des Zugverhaltens (Merkblatt 2052, Anhang D) mit eingespanntem Prüfkörper im Bild links, rechts die 6 Prüfkörper einer Prüfserie nach dem Zugversuch, Prüfdurchführung durch die EMPA, Dübendorf

Neben der einmaligen Durchführung einer Erstprüfung für die Einstufung in eine UHFB Sorte nach Merkblatt sind auch die Prüfungen und die Prüfhäufigkeit für die Qualitätsüberwachung des Baustoffes festgelegt. Mit Hilfe zweier Biegezugprüfungen pro Kalenderjahr wird die Leistungsfähigkeit des Baustoffes (und die Einstufung der UHFB Sorte) bestätigt. Prüfungen wie Druckfestigkeit, Verarbeitbarkeit und wenn gefordert Gefälleeignung runden die Eigenüberwachung ab (Tabelle 4).

Art der Prüfung		Erstprüfungen		periodische Qualitätsprüfungen des Herstellers				Eignungsprüfungen		Qualitätsprüfungen	
Verantwortlich		Hersteller des UHFB-Premix		Hersteller des UHFB-Premix				Unternehmer		Unternehmer	
		UHFB mit Fasern		Premix-Überwachung (ohne Fasern)		UHFB-Überwachung (Premix und Fasern)		UHFB mit Fasern		UHFB mit Fasern	
Prüfmethode	Referenz		Häufigkeit		Häufigkeit		Häufigkeit		Häufigkeit		Häufigkeit
Verarbeitbarkeit	Ziffer C.4	X	5 Jahre	X	je 120 Tonnen, mind. alle 2 Produktionsmonate			X	A	X	C
Druckfestigkeit	Ziffer C.1	X		X		X	2 pro Jahr	X	A	X	C
Elastizitätsmodul	Ziffer C.1	X									
Biegezugprüfung	Anhang E	X				X		X	B	X	D
Zugverhalten	Anhang D	X				X	2,5 Jahre				
Dichtheit	Ziffer C.3	X									
Gefälleeignung	Ziffer C.5	X [1]						X [1]	A		
Haftzugfestigkeit	Ziffer C.6							X	A	X	C
Schwinden	Ziffer C.7	X									
Kriechen	Ziffer C.7	X									

X: Prüfung durchführen
[1] nur falls der UHFB als gefällegeeignet deklariert ist
A: 1-mal vor jeder Ausführung
B: 1-mal vor jeder Ausführung, falls das einzubauende UHFB-Volumen 10 m³ überschreitet
C: 1-mal pro Einbauetappe oder alle 10 m³ hergestellten UHFB
D: mindestens 1-mal pro Ausführung oder alle 150 m³ eingebauten UHFB

Tabelle 4: Auszug aus dem SIA-Merkblatt 2052:2016, Tabelle 6: Prüfungen für UHFB, der als Premix angeliefert wird

Aktuelle Anwendungen in der Schweiz

Die Verwendung des UHFB im Bereich des Neubaus basiert auf den hohen mechanischen und Dauerhaftigkeitseigenschaften, die sich deutlich von Normal- oder hochfestem Beton unterscheiden.

Neubau

Schlanke Rippenplatte für die Erneuerung der SBB Brücke Unterwalden

Die SBB haben als erster Bauherr weltweit für eine Eisenbahnbrücke eine Brückenplatte aus «ultrahochfestem Faserbeton» verbaut. Dabei profitieren sie nicht nur von einer höheren Lebensdauer als bei herkömmlichem Beton, die mit 100 Jahren geplant wurde. Der UHFB, der von der SBB bereits vielfältig für Beschichtungen, Verstärkungen und Abdichtungen eingesetzt wurde, ist sehr dicht, weist daher eine hohe Festigkeit auf und lässt sich gut verarbeiten. Im Gegensatz zu Beton ist dieser Faserbeton wasserdicht und rissfrei (ab UHFB Sorte UA). Im ersten Neubauelement (zwei Brückenplatten sowie zwei Anprallstege aus UHFB der Sorte UB, Holcim 707) wurde aber vor allem die leichte Struktur zum entscheidenden Auswahlkriterium. Für eine neue Betonplatte aus Normalbeton stand nicht genug Höhe zur Verfügung, das Gewicht einer Brückenplatte aus Stahl schied aus Gründen der Gewichtsbegrenzung bei Schwerlasttransporten aus. Durch die leichte Ausführung als Rippenplatte mit punktueller Bewehrung in den Stegen (Bild2) konnte Material und Gewicht eingespart werden, das Bauverfahren durch Vorfertigung der Elemente beschleunigt und die Kosten gesenkt werden.

Bild 2: links Gesamtansicht beider SBB-Geleise im Schnitt und rechts Detail zum Brückenaufbau 1:20 mit Angaben zur Schlankheit der Rippen und der Platte
Auszug aus dem Projektplan Sursee - Sempach Neuenkirch, SU Unterwalden von Kost+Partner Ingenieure, Sursee

Für die Sicherheit gegen explosives Abplatzen im Brandfall wurde die Verwendung von PP Fasern gefordert. Im Zuge eines Forschungsvorhabens an der ETH Zürich unter Leitung von Prof. Mario Fontana wurden dazu bereits im Jahr 2012 Untersuchungen

vorgenommen. Das innerhalb der Holcim erarbeitete Konzept konnte dabei an verschiedenen Prüfkörpern ohne und mit Belastung verifiziert und für die Belastung durch die ISO-Normbrandkurve bestätigt werden.

Für die Herstellung der grossformatigen Elemente im Elementwerk der alphabeton AG, Büron wurden hohe Kompetenzen sowohl im Schalungsbau als auch bei der Produktion des UHFB abverlangt. Deshalb wurde der Betoniertag auf einen Samstag verlegt, womit die gesamte Produktionshalle dem Sonderprojekt zur Verfügung stand. Erstmals wurde der UHFB Premix des Holcim 707 lose in ein Zementsilo angeliefert. Die über die gesamte Produktion verteilten Qualitätsprüfungen brachten den Nachweis für die hohe Gleichmässigkeit der UHFB Produktion . Durch die besonders effiziente Mischtechnik des Werkes wurden im Qualitätsnachweis höhere mechanische Eigenschaften erreicht als in der Typenprüfung der SBB in den vorgehenden Jahren.

Bild 3: Betoneinbau in die geschalten und bewehrten Elemente (Rippenplatte, Seitenträger) im Bild links, rechts ausgeschalte Rippenplatte (*Foto H.-P. Felder, alphabeton)*

Verstärkung

<u>Verstärkungen im Wasserbau</u>

Die Anwendungsbeispiele im Wasserbau für den Schutz vor Verschleiss sind auf Grund der geografischen Situation der Schweiz vielfältig. So konnten in den vergangenen Jahren mehrere Schwellen im Kraftwerksbereich sowie Schwellen im Wildbachverbau mit UHFB verstärkt werden. Ein Monitoring-Programm soll den Widerstand gegen schlagenden und schleifenden Angriff dokumentieren, um weitere Anwendungen in diesem Bereich zu unterstützen.

Bild 4: Wildbachverbauung Steinibach, Dallenwil, 60 mm UHFB Holcim 710 (Sorte UB) zwischen Eisenbahnschienen eingebracht, 2017/2018

Bei den bereits im Frühjahr 2015 verstärkten Schwellen des Berner Wasserkraftwerkes Mattenschwelle konnten erste Beobachtungen In Bezug auf den Abrieb durch Geschiebe in der Grössenordnung von ca.30‘000 to/Jahr gemacht werden. Dabei werden jährlichen Begehungen

mit dem Bauherrn gemacht, ergänzt durch insgesamt 4 Vermessungen. Mit einer ersten Höhenvermessung (Nullmessung) in 2017 wurde der Ausgangszustand der 60mm dicken Verstärkung erfasst. Auf Grund geringerem Abfluss ~28‘000 to/Jahr und sichtbar geringem Abrieb wurde die zweite Vermessung auf 2019 verschoben. Durch die vereinbarte Vorgehensweise erhoffen sich die Beteiligten eine verifizierbare und durch Messdaten unterstützte Aussage zum Widerstand des Holcim 710 (UHFB Sorte UB) gegenüber den komplexen Abrieb- und Schlagbeanspruchungen im Wasserbau.

Bild 5: Mattenschwelle Bern, oberes Bild, im Bild rechts oben eine Nahaufnahme der Schwelle nach 2,5 Jahren Betrieb ohne sichtbare sichtbare Veränderung in der Gesamtfläche, im Bild rechts unten freigelegte Stahlfasern erkennbar

Zusammenfassung

Das vorgestellten SIA Merkblatt 5052 besticht nicht nur durch die konsequente Beschreibung des UHFB durch Eigenschaften, es erlaubt mit seinen nur mehr 45 Seiten Umfang und die starke Anlehnung an die Schweizerische Tragwerksnorm einen einfachen Einstieg in die Planung und Bemessung mit diesem leistungsfähigen Werkstoff. Die Idee, ihn gezielt dort einzusetzen, wo auf Grund hoher Spannungskonzentrationen oder hoher Angriffe auf die Dauerhaftigkeit Vorteile ausgenutzt werden können, wird durch das Merkblatt unterstützt .

Die Vielfältigkeit von Anwendungen des UHFB in der Schweiz, für Instandsetzungen, Verstärkungen und Abdichtungen, können in diesem kleinen Rahmen nicht abgebildet werden und wurden verschiedentlich bereits aufgezeigt [3], [4]. Anhand des ersten Neubauprojektes für den Bau der weltweit ersten Eisenbahnbrückenplatte sollte jedoch gezeigt werden, dass der Sprung in den Neubau geglückt ist.

Literaturverzeichnis

[1] SIA Merkblatt 2052: Ultra-Hochleistungs-Faserbeton (UHFB) – Baustoffe, Bemessung und Ausführung, 2016-03-01

[2] SIA 2052-C1:2017 Korrigenda C1 zum Merkblatt SIA 2052:2016 (1.Auflage 2016-03)

[3] Strengthening of RC slabs using UHPFRC – Concept and applications; K.Wassmann, E.Brühwiler, 4th Int. Symposium on UHPC and HPC Materials, March 9-11, Kassel 2016

[4] Anwendungsbeispiele für die Verstärkung und Abdichtung von Bauteilen mit UHFB, Kerstin Wassmann, Bau und Wissen TFB AG, Wildegg 2017

Verfasser:

Dipl.-Ing. Kerstin Wassmann; Dr. Peter Lunk Holcim (Schweiz) AG; CH Würenlingen

Wolf, M., Rüther, N.

Permeability of UHPC mixtures and their possible use for storage tanks

1. Introduction

Reducing the demand on heating energy for buildings is one of the major tasks of sustainable energy usage and climate protection. Currently most of the wall – and insulating systems, also for storage tanks are accomplished by conventional insulating materials, e.g. mineral fibers, polystyrene foams or polyurethane foams. Disadvantages of those systems are primarily the large insulations diameters that are needed for an average insulation quality and the resulting amount of space that is lost throughout its construction. In addition to that, conventional insulating materials aren't capable to realize any heavy load-bearing tasks, due to their low abilities in compressive strength. Therefore those materials are always bound to a load-bearing structure, which again influences the wall diameters and building costs dramatically. Considering that minimizing the wall diameters while maintaining the same structural abilities, clarifies that the only way to achieve a sufficient insulation is to establish a vacuum inside the wall. The element in question is an innovative construction that uses the same open-pored, microporous insulation for pivotal material like VIP elements (vacuum insulated panels), but instead of the conventional impermeable aluminum layer it uses a statically effective surrounding of UHPC concrete. With this it would be possible to establish a solid, viable exterior wall that could be reduced in its diameter while having the same abilities in heat insulation. So the major task of our research was to develop a concrete that was nearly impermeable to gas, having a compressive strength that compensates a diameter loss by half.

2. Concrete optimization and strength

As already known, it is possible to achieve a preferably dense grain packing by increasing the fine grain and / or cement content as well as by selectively selecting the types of fines. Increasing the cement content to more than 1000 kg/m³ is in principle not uncommon within currently commercially used UHPC mixtures [1, 2], cf. [3]. The disadvantage in here often is the heat released during hydration, which can sometimes cause high internal stress within the component, and therefore can be attributed significantly to the different thermal expansion coefficients of the materials used. Furthermore, with the usual reduction of the water-binder ratio, many cement particles only hydrate superficially during hydration and remain as practically inert substances in the hardened concrete structure. Based on this, it is easily possible to replace part of the cement with conventional inert fines of the same volume [3]. For this, quartz flour has proven its worth in the past, due to its advantageous grain grading.

If the grain gradation of the fine quartz flours is in between the grading curves of the type II concrete admixtures and the fineness of the conventionally used binders, an additional side effect is obtained. Due to the slightly smaller grading curve, the quartz flour practically acts as a filler grain and the remaining space between the binder and the

pozzolanic concrete additives is now reduced or filled in. A further increase in the packing density and a theoretically possible reduction of the necessary water content (possible cavities do not have to be filled) is theoretically achieved. In reality, with a targeted addition of fines, and in this regard, especially when using concrete admixtures with a large inner surface (eg. Micro-silica and fly ash), usually a higher saturation water content is needed for a sufficient process ability. The reason is the necessary formation of lubricating films between the particles. If the total surface area of the fines increases, the water content required for the sliding film must also be increased due to the efficient flow. For this, usually highly effective superplasticizers are used [4].

For normal concretes, it is usual to start with sample-water-solids ratios between 1.1 and 1.4.To date, values between 0.30 and 0.60 have been proven for ultra-high-performance concretes [3]. The relative spreading flow rate is determined from the respective mean diameter of the spreading cake (see Fig. 5.4) and the lower radius of the Hägermann funnel (d_0 = 100mm) [5]. The determined values are on the abscissa depending on the selected Water-solid ratios applied.

Fig. 1: Determination of the optimum volumetric water-solids ratio for three different ultra-high-strength concretes according to the experimental specifications of THIENEL and KUSTERMANN [256] as well as WALRAVEN and TAKADA [267]

The point of intersection, which results from the resulting regression line with the ordinate (Γ = $\Gamma 0$) of the coordinate system, provides the optimum water-solid ratio of the respective cement paste. At this point, all of the remaining voids of the floury debris are filled with water and all particles wetted with water. For better comparability, the ultra-high performance concrete in the development process (hereafter referred to as Type K) was compared with two other UHPC. On one hand with the concrete referred as Type N, which is based on a finished commercially used binder compound, served primarily as a reference concrete for the workability to be achieved, due to its very good flowability. On the other hand with the ultra-high-performance L-type concrete, represented only a slightly modified variant (increase of the flow agent content and adjustment of the binder used) of the UHPC developed by MA [3] and served as reference concrete for the

compressive and tensile strengths to be achieved. Within the fresh concrete experiments, the water-solid ratio and, in addition, the relative spreading flow rate were always determined for the varying quartz flour contents of concretes L and K. The optimal volumetric water-solid ratio resulting from the regression line was then 0.44 for Type L and 0.31 for Type K. This corresponded to an optimum quartz powder content of 43 M.% for type L and 30 M.% for type K. The regression line for type N with 0.59 determined from the manufacturer indicated the manufacturer's stated quartz powder content of 41 M.-%.

3. Experimental procedure

With regard to the later to be carried out mass transfer studies (permeability, capillary water transport and diffusion) and to estimate a possible trend behavior of the examined concretes investigations were carried out in advance for pure and crude density determination as well as for the analysis of the pore space.

Preliminary investigations - Density determination and pore analysis

Tab. 1: Evaluation for determining the porosity by means of a tabular comparison of the results from mercury porosimetry and determination of the true density (helium density)

1	2	3	4	5	6
	Total Intrusion volume	Bulk density measured	Poriosity	HE-Density	Poriosity
Probe	in [cm³/g]	in [cm³/g]	in [%]	in [cm³/g]	in [%]
Typ K	0,0176	2,235	3,900	2,410	4,100
Typ L	0,0246	2,280	5,600	2,359	5,500
Typ N	0,0173	2,145	3,700	2,384	4,000
Typ P	0,0518	2,158	11,200	2,436	11,200

The porosities developed within QDP and helium picnometry are summarized in Tab. 1. It should be noted that the apparent density shown in column 3 was determined by mercury picnometry and served in principle as a reference to the described method. The very good agreement of the QDP calculated porosity (column 4) and the calculated from the helium picnometrie porosity (column 6) shows that the helium could diffuse apparently in all vacuoles. As a result of the resulting porosities, it was thus anticipated that the K and N type samples would have the lowest permeability.

Investigations on gas permeability

In line with the description used in geotechnical engineering for the basic perfusion of soils and rock, permeability also serves to quantify the penetrability of porous materials

within the building material technology [6]. The permeability of a substance here represents a pure matter constant of the material and therefore can be mathematically described [7] just like all other mass transfer processes, using the combination of, continuity equation, conservation of momentum

$$\frac{\dot{m}}{\rho \cdot A} = -\frac{K}{\eta} \cdot grad\, p \quad in\ [m/s^{-1}]$$

(here as law of Darcy) and the associated thermodynamic state of the system (dependency the density ρ of the pressure p (if T = const.) here: for gas):

$$\rho(p) = \rho_0 \cdot \frac{p \cdot T_0}{p \cdot T \cdot z_g(p,T)} \quad in\ [kg/m^3]$$

If no interactions (chemical or physical nature) occur between the pore wall and the flow medium, the permeability is in principle independent of the respective flow medium. In this regard, however, it should be noted, that the Darcy Law is strictly speaking only valid for laminar flows. For this reason, in laboratory permeability studies, possible physical and / or chemical variations, due to sliding, the Klinkenberg effect, a possible turbulence and / or reactions with the pore wall, should be taken into account or should be excluded from the measured variable. The sliding or ratcheting effect is characterized by the fact that the measured (apparent) permeability of a porous material is increasingly digressing from the "true permeability." As the mean free path is approaching the pore diameter. This effect is due to the lack of collision behavior of the particles in this pore size spectrum. Instead, the particle collisions outweigh the pore space boundary, which tends to zero the gas's wall trapping conditions in the flow direction, and the gas "no longer sticks, it slides", increasing the measured (apparent) permeability appears as the actual (true) permeability [8, 9] cf. [7]. According to KLINKENBERG [8], the measured permeability K for this case can be reduced as follows:

$$K = \frac{K_K}{1 + \frac{b}{p_m}} \quad in\ [m^2]$$

KK here represents the permeability falsified by the Klinkenberg effect; p_m, the mean absolute gas pressure in the sample and b the slope of the regression line resulting from the application of KK over 1 = p_m. According to POHL [10], the empirical relationship b = 4,84 x 10E-0.35 can be used for sandstone, dolomite and concrete. For practical measurements, according to HÄFNER et al., the Klinkenberg effect from a K < 0; 1 µm² is classified as authoritative.

The turbulence effect is largely dependent on the pore diameter and the velocity of the flowing medium. It can occur within both gas and liquid flows. For the proof of the laminar flow MILLIONSCIKOV proposes a modification of the Reynolds number according to:

$$Re_M = \frac{v \cdot \rho}{\eta} \cdot \sqrt{\frac{K}{n^3}}$$

where the flow is termed laminar once $Re_M < 0,022$. With regard to possible reactions with the pore wall, both chemical and physical influences must be considered. Physical

disturbances primarily occur in micropores due to polar liquids. Those form an electric double layer (shear layer + star layer – refer to [11]) near the pore wall, whose charge carriers are set in motion by the presence of an electric field and therefore induce an additional flow that deeply adulterates the measurement result [7]. Chemically, however, permeability measurements are primarily disturbed by the adsorption-, desorption- or catalytic processes with the pore wall caused by the flow medium. Referring to cement-bound solids, it is primarily the structure-changing input of carbon dioxide (CO_2) that should be considered [12]. With the presence of CO_2 the calcium hydroxide ($Ca\ (OH)_2$) present in the concrete reacts to calcium carbonate (limestone - $CaCO_3$) and water (H_2O). This process, referred to as carbonation (limestone formation), is in principle not harmful to unreinforced normal concretes. It sometimes even strengthens the concrete, due to the formation of new limestone. Within reinforced concrete, however, the degradation of $Ca(OH)_2$ leads to a reduction of the alkaline environment and thus to the depassivation of the installed steel reinforcement. Corrosion damage and severe loss of security are the result.

Stationary method and measurement setup:

Assuming stationary conditions (m / ρ; T = const., as well as the potential course/ pressure gradient in the sample is constant over time) the temporal mass change becomes equal to zero. If one subsequently excludes possible reactions with the pore wall and presupposes a single-phase flow or a homogeneous gas as the flow medium, the permeability coefficient resulting from the combination results in:

$$K = \frac{\dot{V}_0 \cdot \eta \cdot L \cdot p_{atm} \cdot T \cdot z_g(p_m, T)}{A \cdot p_m \cdot T_0(p_E - p_A)} \quad in\ [m^2]$$

Taking into account that V_0 represents the gas volume flow in the state (p_0; T_0) and under laboratory conditions p_0 and T_0 represent the prevailing conditions at the measuring point (p = atmospheric pressure, T_0 = T at the measuring point), assuming a real gas factor for air or nitrogen (z_g = 1) can be simplified as follows:

$$K = \frac{\dot{V} \cdot \eta \cdot L \cdot p_{atm}}{A \cdot p_m \cdot (p_E - p_A)} = \frac{\dot{V} \cdot \eta \cdot L \cdot p_{atm}}{A \cdot (p_E^2 - p_A^2)} \quad in\ [m^2]$$

Here, V represents the flow rate to be determined in the experiment, L and A represent the thickness and the surface area of the sample, and p_E and p_A represent the inlet and outlet pressures (atmospheric pressure).
Apart from the changed lead positions and test specimen dimensions, the experimental setup used in the present work largely corresponds to the structure used by KOLLEK [13], GRÄF & GRUBE [14], ZAGAR [15] and GLUTH [16]. The measuring setup used is shown in Fig. 2.

Fig. 2: Experimental setup to determine the specific permeability coefficient:1: source of compressed gas (supply line), 2: shut-off valve, 3: pressure gauge, 4: measuring cell according to section A-A ', 5: supply line to the bubble counter, 6: liquid container age of the bubble counter, 7: bubble counter, 8: tube connection to the Bubble counter, 9: upper spacer ring, 10: test piece, 11: lower spacer ring, 12: hose connection of the pressure line, 13: rubber sleeve, 14: Wing nuts, modified to [16]

The gas permeability measurement took place on circular-cylindrical disks with diameters of 100 ± 1 mm and thicknesses of 49 ± 1 mm. In analogy to GLUTH's comments, [16] smaller-sized specimens were used in this work than indicated in the recommendations of [13, 14] and [15]. With regard to the much smaller aggregates used and the resulting higher homogeneity compared to the experiments of KOLLEK, GRÄF and ZAGAR, this difference is considered marginal. For test gas, compressed nitrogen was used since it exists in large parts in ambient air and is inert to concrete, thus causing no structural changes in the pore system. At this point it should be noted that in an exclusive test of UHPC samples also compressed ambient air or CO_2 could be used, since a structure-changing carbonation would not take place due to the lack of $Ca(OH)_2$ (already consumed in the pozzolanic reaction). The aim of the measurements was to detect and classify the typical dependence of the concrete age and/ or the saturation on the permeability (hygric behavior = continuous moisture ingress and egress) for UHPCs. The measurement results obtained are summarized in Fig. 3 to 5.

4. Results and Conclusion

As expected, the concretes with the lowest porosities (see Table 1) also showed the lowest permeability coefficients. Likewise, the microsilica-enriched concretes gave significantly lower permeability than the reference type C-type normal concrete. Following on from this, in Fig. 3, there was a clear tendency towards the amount of microsilica used. The greater the percentage of microsilica fume used within the mixture, the lower the permeability coefficients were. With regard to age, there was also a previously anticipated trend. With increasing age, permeability coefficients increased for all concrete samples considered, although not to the same extent. The reason for this is presumably in the existing macro- and mesoporous space of the individual samples as

well as its hygroscopic behavior (storage took place from the 28th day on air in a climatic chamber at 20 ° C and 65% RH). Looking at sample type K, the lowest permeability, analogous to all other samples, can be observed at the age of 7 days; an age that is mainly characterized by a not yet completely completed hydration process and the presence of residual amounts required for hydration reaction water. The high increase in the permeability coefficient of the sample P at the age of 112 days can be explained by the pozzolanic reaction, which is fully completed at that time.

Fig. 3-5: Experimental results

So far, it was assumed that the pores of the considered solid are filled exclusively with a single fluid (here: with ambient air, respectively nitrogen). In fact, a non-sealed and / or thermally treated porous solid is always in moisture exchange with the environment due to its hygrally behavior. When the saturation vapor pressure within the pores is not reached, this leads to capillary condensation and thus to liquid filling of the pores (at 20° C., 85% R.F., pores having> 10 nm already filled with water). As a result, it is convenient to assume not only a single fluid, but in principle a two-phase flow consisting of water and gas within the pores.

Because of this, fluids being present at the same time in the pore system, make the flow-through cavity cross-section "controversial", which in turn means that the multiphase flow leads to a reduction in the flow rate which each phase would have if it were to flow alone within the pore channels, cf. [17]. The resulting effective permeability Keff; of a porous solid is thus significantly dependent on the degree of saturation of the internal fluids [18]. If the saturation by a single considered fluid S is so low that no continuous transport path through the body can be formed, the effective permeability is Keff; = 0th Conversely, the effective permeability is Keff; > 0, as soon as the saturation is so high

5. References

[1] Habel, K., Viviani, M., Denarie, E., and Brühwiler, E. -Development of the mechanical properties of an ultra high performance fiber reinforced concrete. Cement and Concrete Research, Vol. 36:pp. 1362-1370, 2006

[2] Röhling, S., Eifert, H., and Kaden, R. -Betonbau: Planung und Ausführung, Verlag Bauwesen, 2000

[3] Ma, J. – „ Faserfreier Ultrahochfester Beton – Entwicklung und Materialeigenschaften“, -(„Fibreless ultra-high performance concrete – development and material properties“), PHD, 2010, Universiät Leipzig, Germany, pp. 48-50

[4] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStB) (Hrsg.). -DAfStb-Richtlinie Selbstverdichtender Beton. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb), 2003.

[5] Thienel, K.-Ch. and Kustermann, A. -Sonderbetone. Technical report, Universität München, 2011.

[6] Häfner, F., Voigt, H. D., Bamberg, H. F., and Lauterbach, M. -Geohydrodynamische Erkundung von Erdöl-, Erdgas- und Grundwasserlagerstätten. Wissenschaftlich-Technischer Informationsdienst des Zentralen Geologischen Institutes der DDR, 1985

[7] Häfner, F., Wagner, S., and Freese, C. -Durchlässigkeitsmessung – Bestimmung der absoluten Durchlässigkeit poröser Stoffe mit Flüssigkeit und Gas, Technical report, Universität Freiberg, 2003.

[8] Klinkenberg, L. J. -The permeability of porous media to liquids and gases, In Drilling and Production Practice, American Petroleum Inst., pages 200-213, 1941

[9] Ziarani, A. S. and Aguilera, R. -Transport in Porous Media, chapter Knudsens Permeability Correction for Tight Porous Media, pages pp. 239-260 Springer Netherlands, 2016

[10] Pohl, A. -Zur Parameterbestimmung und experimentellen Untersuchung physikalischer Eigenschaften von Speichergestein. PhD thesis, TU-Freiberg, 1974.

[11] Ehrhard, P. -Elektrokinetische Effekte. Technical report, TU Dortmund, 2016.

[12] Gräf, H. and Bonzel, J.- Über den Einfluss der Porosität des erhärteten Betons auf seine Gebrauchseigenschaften. Verein deutscher Zementwerke, pages S. 127-155, 1981.

[13] Kollek, J. J. -The determination of the permeability of concrete to oxygen by the cembureau method- a recommendation. Materials and Structures, Vol. 22:pp. 225-230, 1989.

[14] Gräf, H. and Grube, H. -Verfahren zur Prüfung der Durchlässigkeit von Mörtel und Beton gegenüber Gasen und Wasser. Technical report, VDZonline, 1986

[15] Zagar, L. -Die Grundlagen zur Ermittlung der Gasdurchlässigkeit von feuerfesten Baustoffen. Archiv für das Eisenhüttenwesen, Vol. 26(Heft 12):S. 777-782, 1955

[16] Gluth, G. J. -Die Porenstruktur von Zementstein und seine Eignung zur Gastrennung. PhD thesis, Teschnische Universität Berlin, 2012

[17] Toussaint, B., Rehner, G., and Held, T. -Sanierung von Grundwasserschäden: Defizite der Grundwassererkundung : Möglichkeiten und Grenzen konventioneller und neuerer Sanierungsverfahren. Expert Verlag, 1998

[18] Jacobs, R. P. -Permeabilität und Porengefüge Zementgebundener Werkstoffe. PhD thesis, Eidgen ossische Technische Hochschule Zürich, 1994

Contact:

Dr.-Ing. Marco Wolf — marco.wolf@wki.fraunhofer.de
Dipl.-Ing. (FH) Norbert Rüther — Norbert.Rüther@wki.fraunhofer.de

Fraunhofer Institut für Holzforschung
Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI)
Bienroder Weg 54E
38108 Braunschweig

Cotardo, D., Lohaus, L., Schack, T., Begemann, C.
Institut für Baustoffe, Leibniz Universität Hannover, Deutschland

Zur Pumpstabilität von Beton – Steuerung des Entwässerungsverhaltens von Beton unter hohem Druck

Kurzfassung

Das Pumpen von Beton ist für die wirtschaftliche Gestaltung des Betonbaus unbestritten ein wesentlicher Faktor. Von der störungsfreien Beherrschung des Pumpprozesses kann zum aktuellen Zeitpunkt aufgrund der enormen Bandbreite und Komplexität der Betoneigenschaften und aufgrund der zunehmenden Anwendungsbreite der Pumptechnik jedoch nicht ausgegangen werden, was wiederkehrende Ereignisse belegen. Es existieren zwar wissenschaftlich begründete Konzepte, die vor allem die Pumpbarkeit betreffen. Der Wissenstand über die Pumpstabilität, als weitere wesentliche Anforderung an einen pumpfähigen Beton, ist allerdings vergleichsweise gering. Unter Verwendung bestehender Ansätze wird im vorliegenden Beitrag die Pumpstabilität des Frischbetons vor allem über sein Entwässerungsverhalten unter Anwendung einer Filterpressenprüftechnik abgebildet und um rheologiebasierte Ansätze erweitert. Ziel war es, einen Zusammenhang zwischen dem Entwässerungsverhalten von Beton unter hohem Druck und dem rheologischen Verhalten des Feinstmörtels herzustellen. Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse lassen den Schluss zu, dass vor allem die Fließgrenze des Feinstmörtels unter Berücksichtigung der Feinstmörtelmenge im Beton maßgeblich die maximal auspressbare Filtratwassemenge beeinflusst. Ferner deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die plastische Viskosität des Feinstmörtels ausschlaggebend dafür ist, wie schnell der Beton entwässert. Die Erkenntnisse tragen dazu bei, ein besseres Verständnis über die wesentlichen Mechanismen der Entwässerung von Beton unter hohem Druck zu erlangen. In weiteren Forschungsarbeiten soll der Zusammenhang zwischen dem Entwässerungsverhalten und der Pumpstabiliät nachgewiesen werden.

1. Einleitung

Das Pumpen von Beton ist oftmals nicht nur die wirtschaftlichste Möglichkeit, sondern aus bauverfahrenstechnischen und bauablauftechnischen Gründen auch die einzige Möglichkeit, eine große Betonmenge in einer angemessener Zeit und in der gewünschten Qualität zu fördern. In Deutschland wurden im Jahr 2017 rd. 51,6 Mio. m³ und damit rd. 30 % des Gesamtbetonvolumens mittels Pumpen gefördert und eingebaut [1]. Es wird ersichtlich, dass der Betonförderung durch Pumpen ein erheblicher Anteil im Betonbau zugemessen werden kann, wobei zu erwarten ist, dass der Anteil in den kommenden Jahren weiter steigen wird [1]. Durch die zunehmende Anwendungsbreite der Pumptechnik, aber auch durch die fortschreitenden Entwicklungen in der Betontechnologie, werden sowohl Betontechnologen aber auch Maschinenbetreiber vor große Herausforderungen gestellt. Trotz umfangreicher Erfahrungen mit dem Pumpen von Beton ist die Pumptechnik auch heute noch mit

zahlreichen Risiken verbunden. Bereits bei alltäglichen Pumpaufgaben können Störungen auftreten. Dazu gehören Stopfer mit hohen Schadenskosten, zeitliche Ausfälle im Bauablauf oder gar Personenschäden. Die erheblichsten Schadensummen entstehen durch Schlauchplatzer, bei dauerhafter Verstopfung des Pumpaggregats sowie der zugehörigen Förderleitungen. In vielen Fällen kann eine Verstopfung der Förderleitung auf eine unzureichende Betonzusammensetzung zurückgeführt werden [2][3]. Einer Verstopfung der Förderleitung geht oftmals eine ungewollten Entwässerung des Betons vorweg. Sichere Vorhersagen können mit den üblichen empirischen Methoden [4][5] in Anbetracht der großen Bandbreite der Betoneigenschaften und -qualität bislang nicht formuliert werden [6][7][8]. Zur Beurteilung der Betoneigenschaften im Kontext des Pumpens von Beton hat sich die Bestimmung des Ausbreitmaßes auf der Baustelle etabliert. Das komplexe Verhalten eines zu pumpenden Betons kann alleine dadurch nur schwierig abgebidlet werden [9][10].

2. Stand der Forschung

Die Pumpfähigkeit eines Betons beschreibt dessen Fähigkeit unter Druck durch eine Förderleitung zu strömen, ohne dabei seine ursprünglichen Eigenschaften zu verlieren [11]. Demnach setzt sich die Pumpfähigkeit eines Betons aus den zum Teil konkurrierenden Anforderungen Pumpbarkeit und Pumpstabilität zusammen. Die Pumpbarkeit und die Pumpstabilität stellen zwar keine direkt messbaren, physikalisch definierten Größen dar [12], indes lassen sie sich zum Teil über rheologische Eigenschaften des Betons beschreiben. Die Pumpbarkeit wird für gewöhnlich über das Druck-Fördermenge-Verhätlnis abgebildet, wobei die Viskosität des Betons dabei eine entscheidende Rolle spielt [13]. Die Pumpstabilität beschreibt grundsätzlich die Fähigkeit des Betons, die Eigenschaften unter Druck beizubehalten.

Abbildung 1: Die am Institut für Baustoffe der Leibniz Universität Hannover entwickelte mobile Hochdruckfilterpresse zur Beurteilung der Mischungsstabilität von Beton bei hohem Druck [15]

In der Literatur sind die betontechnologische Konzipierung von pumpbaren Betonen und die messtechnische Erfassung von pumpbarkeitsrelevanten Eigenschaften gut beschrieben [12]-[14]. Der Wissensstand über die zielsichere Gestaltung der Pumpstabilität von Beton weist demgegenüber größere Lücken auf.
Zur prüftechnischen Erfassung von pumpstabilitätsrelevanten Kennwerten (z.B. Auspressmenge oder Auspressrate), erscheinen Filterpressenprüftechniken, die den Prüfdruck mittels Druckstempel aufbringen, eine sinnvolle Wahl, da diese das Verhalten in einer Rohrleitung realitätsnah abbilden [12]. Die Druckaufbringung mittels Druckluft führt zu deutlich anderen Ergebnissen, da nahezu sämtliches Wasser aus der Betonprobe extrudiert wird. Die am Baustoffinstitut in Hannover, im Rahmen des DBV-Vorhabens 308, entwickelte Prüftechnik stellt ein Verfahren dar, das mittels Druckstempel den Prüfdruck auf den Beton überträgt (vgl. Abbildung 1). Als Messergebnis lässt sich die Filtratwassermenge im Zeitverlauf darstellen, die aus der Frischbetonprobe unter praxisüblichen (Pumpen-) Drücken herausgepresst werden kann (vgl. Abbildung 2) [15].

Abbildung 2: Charakteristische Filtratwassermenge-Zeit-Kurven verschiedener Betonzusammensetzungen

Untersuchungen von *SECRIERU et al.* lassen darauf schließen, dass ein Zusammenhang zwischen den rheologischen Eigenschaften des im Beton enthaltenen Feinstmörtels und dem Entwässerungsverhaltendes Betons besteht [12]. Allerdings konnten im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen betontechnologische Einflussgrößen nur im begrenzten Umfang und noch nicht systematisch untersucht werden. Weiterhin wurde in [12] eine Modellvorstellung entwickelt, welche die Bindungsarten des Wassers im Partikelgemisch des Betons beschreibt. Die Modellvorstellung erlaubt es die wesentlichen Mechanismen und Abhängigkeiten der Entwässerung eines Betons zu beschreiben.

Abbildung 3: Schematische Darstellung der Entwässerung eines Betons im Druckstempelverfahren [12]

Unter Berücksichtigung der vorliegenden Abstraktionsebene wurden für den vorliegenden Beitrag folgende Hypothesen formuliert:

- Nach der Entwässerung verbleiben ein Großteil des Zwickelwassers und sämtliches chemisch und physikalisch gebunde Wasser in der Betonprobe.
- Das als „rheologisch wirksam“ zu bezeichnende Wasser (freies Wasser) wird im zeitlichen Verlauf in Abhängigkeit von der Druckhöhe und der Filtereigenschaften (Filterpapier und Partikelgemisch) aus der Probe extrudiert.
- Die maximal auspressbare Filtratwassermenge hängt im Wesentlichen von der (rheologisch wirksamen) Wasserfilmdicke des Partikelgemischs (≤ 0,125 mm) und von der Leimmenge ab.
- Die zeitliche Entwicklung der Entwässerung hängt im Wesentlichen von der (rheologisch wirksamen) Wasserfilmdicke des Partikelgemischs (≤ 0,125 mm) und den nach DLVO-Theorie [16] resultierenden interpartikulären Wechselwirkungen ab.

Die Wasserfilmdicke d_w des Partikelgemischs (≤ 0,125 mm) kann generell als Funktion verschiedener betontechnologischer und materialspezifischer Einflussgrößen abgebildet werden. Gleichung (1) stellt einige solcher Funktionsgrößen dar.

$$d_w = f\{S_m, Q_r(a_i), a_r\ \Phi, \Phi_m, \theta\} \qquad (1)$$

S_m .... *massebezogene spezifische Oberfläche [m²/g]*

$Q_r(a_i)$ .... *Partikelgrößenverteilung [-]*

a_r .... *mittlerer Partikelradius [m]*

Φ............... *vorhandene vol. Feststoffkonzentration der Suspension [-]*

Φ_m............. *maximal mögliche vol. Feststoffanteil der Suspension [-]*

θ .... *Oberflächenbelegung von Fließmittelpolymeren [-]*

Die Wasserfilmdicke d_w lässt sich beispielsweise nach KRELL rechnerisch in Abhängigkeit geometrischer Randbedingungen des Partikelgemischs und des Wassergehalts der Suspension bestimmen [17]. Die Wasserfilmdicke d_w stellt eine

Modellgröße dar, bei der eine vollständige Dipergierung der Zementpartikel vorausgesetzt wird. Der Partikelabstand scheint für die Beschreibung des Entwässerungsverhaltens einen brauchbaren Kennwert darzustellen, der vor allem von der Mischenergie und von der Anzahl und der Wirkung dispergierender Fließmittelpolymere bzw. von in der Suspension verbleibenden Agglomeratstrukturen abhängt. Die Bestimmung solcher zeit- und schervarianten in-situ Kennwerte ist jedoch sehr komplex und aufwendig. Ingenieurmäßig erscheint daher die integrale Erfassung von Partikelabständen und die daraus resultierenden interpartikulären Wechselwirkungen über die rheologischen Eigenschaften der Suspension, bzw. des Feinstmörtels sinnvoll. Die Fließgrenze und die plastische Viskosität sind als wichtigste rheologischen Kennwerte zu nennen. Als wesentliche Einflussgröße auf die plastische Viskosität einer zementösen Suspension kann die relative Feststoffkonzentration als das Verhältnis aus der vorhandenen vol. Feststoffkonzentration und der maximal möglichen vol. Feststoffkonzentration definiert werden [18]. Mit zunehmender relativer Feststoffkonzentration werden die Partikel enger gepackt. Dadurch bedingt nehmen interpartikuläre Wechselwirkungen, aber auch interpartikuläre Kontaktpunkte zu [19]. Mit steigender relativer Feststoffkonzentration ist eine exponentielle Zunahme der plastischen Viskosität zu verzeichnen [20]. In einer zementösen Suspension ohne Zusatzstoffe kann die relative Feststoffkonzentration in klassischer Weise näherungsweise über den w/z-Wert abgebildet werden. Dabei gilt, je geringer der w/z-Wert, desto höher ist die Feststoffkonzentration. Zur Beschreibung der Fließgrenze sind neben der vorhandenen und der maximal möglichen Feststoffkonzentration vor allem die mittlere Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung, die wiederum vom Dispergierungsgrad abhängen, maßgebend. Der Einfluss dieser Kenngrößen auf die plastische Viskosität und auf die Fließgrenze einer zementösen Suspension können durch die Gleichungen (2) und (3) gemäß [21] und [22] beschrieben werden.

$$\mu \sim \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}\right)^{-\Phi_m} \tag{2}$$

$$\tau_0 \sim \frac{\Phi^3}{\Phi_m(\Phi_m - \Phi)}, \tau_0 \sim \frac{f(Q_r(a_i))}{a_r^2} \tag{3}$$

μ .... plastische Viskosität [Pa · s]

τ_0 .... Fließgrenze [Pa]

3. Experimentelles Untersuchungsprogramm

3.1. Ziel der Untersuchungen

Ziel der Untersuchungen war es, einen Zusammenhang zwischen dem Entwässerungsverhalten von Beton unter hohem Druck und den rheologischen Eigenschaften des darin enthaltenen Feinstmörtels herzustellen. Damit soll ein grundlegendes Verständnis über die Pumpstabilität von Beton geschaffen werden. Der weitere Forschungsbedarf soll darin bestehen, den Einfluss wesentlicher betontechnologischer und materialspezifischer Parameter auf das Entwässerungsverhalten von Beton über die Kopplung von rheologischen Materialgesetzen in einer

ingenieurmäßigen Modellvorstellung abzubilden. Großmaßstäbliche Pumpversuche sollen den Nachweis liefern, dass die Pumpstabilität von Beton über das Entwässerungsverhalten unter hohem Druck abgebildet werden kann.

3.2. Konzeption der Versuche

Im Rahmen dieses Beitrages wurden Kenngrößen des Frischbetons, die durch die Filterpressenprüftechnik ermittelt wurden, rheologischen Kenngrößen des aus dem Beton extrahierten Feinstmörtels gegenübergestellt. Als betontechnologische Einflussgrößen wurden die vorhandene Feststoffkonzentration und die Fließmittelkonzentration variiert, um die rheologischen Eigenschaften des Feinstmörtels zu beeinflussen.
Zur Erfassung der rheologischen Eigenschaften des Feinstmörtels wurden die durch mechanische Siebung (Maschenweite = 0,5 mm) aus den Betonen separierten Feinstmörtel unter Anwendung eines Rotationsviskosimeters (Viskomat NT, Schleibinger Geräte Teubert u. Greim GmbH) charakterisiert. Die Ermittlung der rheologischen Eigenschaften erfolgte stets 20 min. nach Wasserzugabe. Auf Grundlage der so durchgeführten Untersuchungen konnten die Versuchsergebnisse aus den rheologischen Untersuchungen den Kennwerten des Entwässerungsverhaltens direkt gegenübergestellt werden. Die Durchführung der rheologischen Untersuchungen an den auf diese Weise separierten Feinstmörtel hat einen elementaren Grund. Da besonders die Mischwirkung ausschlaggebend dafür ist, welcher Dispergierungsgrad erreicht wird, ist es nicht zielführend, die Leimphase rein rechnerisch zu bestimmen und darauf beruhend separat herzustellen.

Die analytisch ermittelten rheologischen Kennwerte wurden durch eine empirische Methode (Hägermann-Versuch) abgesichert.

Die prüftechnische Erfassung des Entwässerungsverhaltens der Betone unter hohem Druck erfolgte unter Anwendung der mobilen Hochdruckfilterpresse (vgl. Abbildung 1). Der Prüfdruck wurde 20 min. nach Wasserzugabe innerhalb von 30 sec. stetig von 0 bar auf 55 bar (max. Pumpendruck in der Praxis) aufgebaut. Daraufhin wurde der Prüfdruck von 55 bar für insgesamt 570 sec. konstant gehalten. Danach wurde der Druck auf ca. 80 bar erhöht und solange aufrechterhalten, bis die Betonprobe nahezu vollständig entwässert war ($\Delta M. \leq 0{,}3$ g/min). Die Filtratwassermenge wurde aufgefangen und mit einer Messrate von 1 Hz erfasst.

3.3. Ausgangsstoffe und Betonzusammensetzungen

Für die Konzipierung der Betone wurde ein Portlandzement der Festigkeitsklasse 42,5 mit hoher Anfangsfestigkeit verwendet. Die Gesteinskörnungssieblinie wurde unter Verwendung von natürlichem Flussmaterial nahe der Regelsieblinie B mit einem Größtkorn von 8 mm gewählt. Beide Kornfraktionen wurden an der Luft getrocknet. Als Zusatzmittel wurde ein kommerziell erhältliches Fließmittel basierend auf Polycarboxylatether genutzt. Zur Variation rheologischer Eigenschaften des Feinstmörtels wurden zwei Betonserien konzipiert. Für die Betonserie I wurde die vorhandene Feststoffkonzentration als betontechnologische Einflussgröße variiert. Dabei wurde bei steigendem Zementanteil die Zugabemenge an Wasser sukzessive

reduziert, wobei keine Änderung im Leimgehalt des Betons angestrebt wurde. Der Fließmittelgehalt wurde mit 1,0 M.-% von Zement konstant gehalten.

Tabelle 1: Ausgangsstoffe, Betonzusammensetzungen und betontechnologische Kenngrößen

Ausgangsstoffe	Dichte	Betonserie I			Betonserie II		
		I-1	I-2	I-3	II-1	II-2	II-3
	[kg/dm³]	Masse [kg/m³]	Masse [kg/m³]	Masse [kg/m³]	Masse [kg/m³]	Masse [kg/m³]	Masse [kg/m³]
CEM I 42,5 R	3,1	**375**	**372**	**391**	391	391	391
Wasser	1,0	**180**	**175**	**169**	180	180	180
Sand 0/2	2,63	750	750	750	738	738	738
Kies 2/8	2,57	1041	1041	1041	1024	1024	1024
PCE-Fließmittel	1,05	3,75	3,72	3,91	2,34	3,13	3,91
w/z-Wert	[-]	0,5	0,47	0,43	0,46	0,46	0,46
Leimgehalt	[dm³/m³]	295	295	295	306	306	306
Fließmittel-konzentration	[M.-% v. Zement]	1,0	1,0	1,0	**0,6**	**0,8**	**1,0**
Feststoff-konzentration ϕ	[-]	0,39	0,41	0,43	0,41	0,41	0,41
Dichte ρ	[kg/dm³]	2,33	2,34	2,35	2,33	2,33	2,33

Für die Betonserie II wurde bei ansonsten gleicher Zusammensetzung die Fließmittelkonzentration als betontechnologische Einflussgröße variiert. Die verwendeten Ausgangsstoffe, die Betonzusammensetzungen der jeweiligen Betonserien und davon abgeleitete Kenngrößen der Betone sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

4. Versuchsergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Versuchsergebnisse der jeweiligen Betonserien gegenübergestellt und diskutiert.

Tabelle 2: Beton- und Feinstmörteleigenschaften

Eigenschaften	Betonserie I			Betonserie II		
	I-1	I-2	I-3	II-1	II-2	II-3
Ausbreitmaß* [mm]	430	415	400	360	390	420
Ausbreitfließmaß** [mm]	365	350	340	320	345	360
Luftporengehalt* [%]	1,40	1,30	1,40	1,45	1,50	1,40
Frischbetonrohdichte* [kg/dm³]	2,35	2,38	2,41	1,39	2,41	2,40
rel. Fließgrenze** [Nmm]	2,12	5,64	9,26	9,56	5,32	2,19
rel. plastische Viskosität** [Nmm·s]	5,13	9,54	12,05	14,13	8,90	6,75
max. Filtratwassermenge* [dm³/m³]	42,14	37,43	33,28	28,14	38,24	44,37
Integral der Filtratwassermenge-Zeit-Kurven bis 180 sec.* [s·dm³/m³]	1893	1370	1337	551	1652	2078

*Messung am Beton; **Messung am Feinstmörtel;

Die Versuchsergebnisse der jeweiligen Prüfungen (physikalische Eigenschaften im frischen Zustand, rheologische Eigenschaften des Feinstmörtels, Kenngrößen des Entwässerungsverhaltens der Betone) sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Es ist zu

beachten, dass die aufgeführten Werte entweder am Beton oder am Feinstmörtel bestimmt wurden (vgl. Fußnote, Tabelle 2)

4.1. Betonserie I

Es ist zu erkennen, dass die Fließfähigkeit sowohl der Betone als auch die der Feinstmörtel mit steigender Feststoffkonzentration abnimmt (vgl. Tabelle 2). Da der Leimgehalt im Beton konstant ist, lässt sich der Rückgang der Fließfähigkeit des Betons einzig auf die steigende Fließgrenze des Feinstmörtels zurückführen (vgl. Abbildung 4).

Abbildung 4: Betonserie I – Relative Viskosität (ausgefülltes Symbol) und relative Fließgrenze (nicht ausgefülltes Symbol) der Feinstmörtel als Funktion von der Feststoffkonzentration.

Gleichzeitig steigt mit steigender Feststoffkonzentration auch die rel. Viskosität der Feinstmörtel (vgl. Abbildung 4). Infolge einer erhöhten Feststoffkonzentration werden die Partikel des Stoffgemischs enger gepackt, wodurch interpartikuläre Wechselwirkungen, aber auch die Anzahl interpartikulärer Kontaktpunkte zunimmt. Die Änderung der Fließeigenschaften durch Variation der Feststoffkonzentration macht sich auch im Entwässerungsverhalten der Betone bemerkbar (vgl. Abbildung 5). Zur Quantifizierung des Entwässerungsverhaltens der Betone wurden zwei Kennwerte anhand der Filtratwassermenge-Zeit-Kurven bestimmt. Zum einen wurde die maximale Filtratwassermenge bestimmt und zum anderen wurde das frühe Entwässerungsverhalten als integrale Fläche der Filtratwassermenge-Zeit-Kurven in einem festgelegten Intervall zwischen 0 sec. bis 180 sec. Prüfzeit abgebildet. Die gewählte Intervallbreite ergibt sich aus vergleichenden Untersuchungen aus [23]. Da den Filtratwassermenge-Zeit-Kurven keine elementare Stammfunktion zugeordnet werden können, wurde der Flächeninhalt mit Hilfe numerischer Integration bestimmt.

Abbildung 5: Betonserie I - Filtratwassermenge-Zeit-Kurven

Anhand der Versuchsergebnisse ist zu erkennen, dass mit steigender Feststoffkonzentration die maximal auspressbare Filtratwassermenge sinkt (vgl. Abbildung 6).

Abbildung 6: Betonserie I - Maximale Filtratwassermenge (ausgefülltes Symbol) und Integral der Filtratwassermenge-Zeit-Kurven bis 180 sec. Prüfdauer (nicht ausgefülltes Symbol) als Funktion von der Feststoffkonzentration

Durch Variation der Feststoffkonzentration steigt bei gleichbleibendem Leimgehalt die Fließgrenze des Feinstmörtels, was dazu führt, dass die max. Filtratwassermenge sinkt. Der Trend, dass vor allem die Fließgrenze des Feinstmörtels die maximale Filtratwassermenge beeinflusst, wurde durch noch nicht veröffentlichte Untersuchungen, in denen die Fließgrenze konstant gehalten wurde und die Viskosität variierte, bestätigt (vgl. [24]). Ferner ist zu erkennen, dass mit steigender Feststoffkonzentration das Wasserrückhaltevermögen in der frühen Phase der Entwässerung steigt. Anhand der vorliegenden Versuchsergebnisse kann nicht verifiziert werden, in welcher Weise das Wasserrückhaltevermögen von der Fließgrenze und/oder der plastischen Viskosität abhängt. Dass die plastische

Viskosität nicht unwesentlich zum Wasserrückhaltevermögen beiträgt, kann mitunter durch das Hagen-Poiseuille-Gesetz begründet werden.

4.2. Betonserie II

Die in Tabelle 2 aufgeführten Versuchsergebnisse der Betonserie II zeigen, dass, wie zu erwarten, mit steigender Fließmittelkonzentration die Fließfähigkeit des Feinstmörtels und dadurch bedingt die des Betons steigt. Dies macht sich gleichermaßen in der Änderung der relativen Fließgrenze und der relativen Viskosität der Feinstmörtel als Funktion von der Fließmittelkonzentration bemerkbar (vgl. Abbildung 7). Beide Kurvenverläufe nähern sich tendenziell asymptotisch einem Grenzwert an, was mit der zunehmenden Fließmittelsättigung des Partikelsystems begründet werden kann. Durch die Vergrößerung des Partikelabstandes infolge freigesetzten Wassers nehmen interpartikuläre Wechselwirkungen immer mehr ab, was sich in der plastischen Viskosität bemerkbar macht.

Abbildung 7: Betonserie II – Relative Viskosität (ausgefülltes Symbol) und relative Fließgrenze (nicht ausgefülltes Symbol) der Feinstmörtel als Funktion von der Fließmittelkonzentration

Als weitere Erklärung kann Gleichung (2) herangezogen werden. Durch einen höheren Dispergierungsgrad steigt die maximal mögliche Feststoffkonzentration, was dazu führt, dass bei gleichbleibender Feststoffkonzentration die plastische Viskosität sinkt. In Anbetracht der Filtratwassermenge-Zeit-Kurven bestätigt sich dieser Zusammenhang (vgl. Abbildung 8). Sowohl die maximalen Filtratwassermengen als auch die Kurvenverläufe unterscheiden sich durch die Variation der Fließmittelkonzentration. Abbildung 9 zeigt die maximale Filtratwassermenge als Funktion von der Fließmittel-konzentration. Mit zunehmender Fließmittelkonzentration steigt die maximale Filtratwassermenge asymptotisch an und folgt dabei tendenziell der bekannten Fließmittelsättigungskurve. Mit zunehmender Wirkung in Abhängigkeit steigender Anzahl an Fließmittelpolymeren werden bei gleicher Mischwirkung mehr Agglomerationen aufgelöst, was dazu führt, dass mehr rheologisch wirksames Wasser dem Partikelsystem zur Verfügung steht.

Abbildung 8: Betonserie II - Filtratwassermenge-Zeit-Kurven

Das auf diese Weise frei gewordene Wasser erhöht die maximal auspressbare Filtratwassermenge. Es ist zu erwarten, dass die maximal auspressbare Filtratwassermenge bei gleichem Leimgehalt oberhalb der Fließmittelsättigung einen Grenzwert nicht überschreitet.

Abbildung 9: Betonserie II - Maximale Filtratwassermenge (ausgefülltes Symbol) und Integral der Filtratwassermenge-Zeit-Kurven bis 180 sec. Prüfdauer (nicht ausgefülltes Symbol) als Funktion von der Fließmittelkonzentration

Weiterhin ist festzustellen, dass das Wasserrückhaltevermögen in der frühen Phase der Entwässerung mit zunehmender Fließmittelkonzentration sinkt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit steigender Fließmittelkonzentration die maximal mögliche Feststoffkonzentration steigt und dazu führt, dass die relative Feststoffkonzentration sinkt. Durch diesen Effekt sinken sowohl die Fließgrenze als auch die plastische Viskosität, was sich in einem Rückgang des Wasserrückhaltevermögens bemerkbar macht.

5. Zusammenfassung

Das Pumpen von Beton stellt für die Sicherstellung eines reibungslosen Bauablaufs eine zentrale Rolle dar. Die Entwicklungen in der Betontechnologie, wie beispielsweise die Entwicklung und Bereitstellung hochwirksamer Fließmittelpolymere, führen jedoch zunehmend dazu, dass das Baustoffsystem immer komplexer und sensibler wird. Daraus resultierend treten beim Pumpen von Beton trotz umfangreicher Erfahrungen bereits im alltäglichen Baugeschehen Störungen auf, die zu hohen Schadensummen führen. Als Grund dafür kann in den häufigsten Fällen eine unzureichende Betonzusammensetzung genannt werden. Neue Methoden und wissenschaftliche Konzepte vor allem zur Bestimmung der Pumpbarkeit sind in der Literatur gut beschrieben. Allerdings besteht hinsichtlich der Pumpstabilität von Beton noch erheblicher Forschungsbedarf. Der vorliegende Artikel soll einen Beitrag dazu liefern, einen Teil dieses Bedarfs zu decken. Ziel der Untersuchungen war es, einen Zusammenhang zwischen dem Entwässerungsverhalten von Beton unter hohem Druck und den rheologischen Eigenschaften des Feinstmörtels herzustellen, um Grundlagen für ein besseres Verständnis zur Pumpstabilität zu liefern. Es konnte gezeigt werden, dass das Entwässerungsverhalten von Beton unter hohem Druck stark mit den rheologischen Eigenschaften des Feinstmörtels korreliert. Dabei zeigte sich, dass die gewählten betontechnologischen Einflussgrößen (Feststoffkonzentration und Fließmittelkonzentration) nicht nur das rheologische Verhalten stark beeinflussen, sondern, dass damit auch Einfluss auf das Entwässerungsverhalten genommen werden kann. Es konnte tendenziell bestätigt werden, dass vor allem die Fließgrenze die maximal auspressbare Filtratwassermenge und das Zusammenspiel aus Fließgrenze und plastischer Viskosität das Verhalten in der frühen Phase der Entwässerung beeinflusst. Die erlangten Erkenntnisse sollen für weiterführende Forschungsaktivitäten genutzt werden, um den Einfluss wesentlicher betontechnologischer und materialspezifischer Parameter auf das Entwässerungsverhalten von Beton über die Kopplung von rheologischen Materialgesetzen in einer ingenieurmäßigen Modellvorstellung abzubilden. Großmaßstäbliche Pumpversuche sollen den Nachweis liefern, dass die Pumpstabilität von Beton über das Entwässerungsverhalten unter hohem Druck abgebildet werden kann.

6. Ausblick

In weiterführenden Forschungsarbeiten soll für eine genauere Betrachtung nicht die vorhandene Feststoffkonzentration als vereinfachte Maßnahme, sondern die relative Feststoffkonzentration ermittelt werden und als betontechnologische Einflussgröße Eingang in die Konzipierung der Betone finden. Weiterhin soll durch die Bestimmung der Fließmittelsättigungskurve sämtlicher zur Anwendung kommenden Stoffgemische die Oberflächenbelegung von Fließmittelpolymeren genauer erfasst werden. Ebenso ist es für eine genauere Betrachtung der hier geschilderten Zusammenhänge notwendig, den Anteil des chemisch gebundenen Wasser zu bestimmen, der in Abhängigkeit des reaktiven Klinkeranteils unweigerlich variiert.

7. Literatur

[1] Pressemitteilung des Bundesverbandes der Deutschen Transportbetonindustrie e.V., Berlin, 2018

[2] Kaplan, D.; de Larrard, F.; Sedran, T.: Avoidance of blockages in concrete pumping process, ACI Mater. J. 102, 183-191, 2005

[3] Feys, D.: Understanding the pumping of conventional vibrated and self-compacting concrete, in: N. Roussel (Ed.), Underst. Rheol. Concr., Woodhead Publishing Limited, Cambridgepp, 331-353, 2011

[4] Prüfung von Frischbeton - Teil 5: Ausbreitmaß; Deutsche Fassung EN 12350-5:2009-08, Beuth, Berlin, 2009

[5] Selbstverdichtender Beton (SVB-Richtlinie), Deutscher Ausschuss für Stahlbeton e.V., 2003

[6] Feys, D.: Understanding the pumping of conventional vibrated and self-compacting concrete, in: N. Roussel (Ed.), Underst. Rheol. Concr., Woodhead Publishing Limited, Cambridge, pp. 331-353, 2011

[7] Kaplan, D.; de Larrard, F.; Sedran, T.: Design of concrete pumping circuit, ACI Mater. J. 102, pp. 110-117, 2005

[8] Secrieru, E.; Butler, M.; Mechtcherine, V.: Prüfen der Pumpbarkeit von Beton – Vom Labor in die Praxis, Bautechnik. 11, pp. 797-811, 2014

[9] Feys, D.; Khayat, K.H.; Perez-Schell, A.; Khatib, R.: Prediction of pumping pressure by means of new tribometer for highly-workable concrete, Cem. Concr. Compos. 57, pp. 102-115, 2015

[10] Secrieru, E.; Fataei, S.; Schröfl, C.; Mechtcherine, V.: Study on concrete pumpability combining different laboratory tools and linkage to rheology, Constr. Build. Mater. 144, pp. 451-461, 2017

[11] Kasten, K.: Betontechnologie für Betonpumpen, Putzmeister Concrete Pumps GmbH, Aichtal 6. Auflage, BP 2158-6, 2011

[12] Secrieru, E.; Cotardo, D.; Mechtcherine, V.; Lohaus, L.; Schröfl, C.; Begemann, C.: Changes in concrete properties during pumping and lubricating material formation under pressure, Cem. Concr. Res. 108, pp. 129-139, 2018

[13] Secrieru, E.: Pumping behaviour of modern concretes - Characterisation and prediction, PhD thesis, TU Dresden, 2018

[14] Mechtcherine, V.; Nerella, V.N.; Kasten, K.: Testing pumpability of concrete using Sliding Pipe Rheometer, Constr. Build. Mater. 53, pp. 312-323, 2014

[15] Lohaus, L.; Cotardo, D.: Pumpstabilität von Beton – Prüfverfahren zur Mischungsstabilität bei hohem Druck, Bericht zum DBV-Forschungsvorhaben 308, DBV Rundschreiben 255, pp. 20-23, 2017

[16] Derjaguin, B.V.: Friction and adhesion, IV. The theory of adhesion of small particles, Kolloid-Zeitschrift, 69, 2, pp. 155-164, 1934

[17] Krell, J.: Einfluss chemisch-mineralogischer Reaktionen des Zements auf das Ansteifverhalten von Zementleim und Beton, Dissertation, Düsseldorf, 1985

[18] de Larrard, F.: Concrete Mixture Proportioning, E & FN Spon, London, 1999

[19] Flatt, R.J.; Bowen, P.: A Yield Stress Model for Suspensions, J. Am. Cerm. Soc. 89, 4, pp. 1244-1256, 2006

[20] Mazanec, O.; Lowke, D.; Schießl, P.: Mixing of high performance concrete: effect of concrete composition and mixing intensity on mixing time, Materials and Structures, 43, 3, pp. 357-365, 2010
[21] Krieger, I.M.; Dougherty, T.J.: A mechanism for non-Newtonian flow suspensions of grid spheres, Trnas. Soc. Rheol., pp. 137-148, 1959
[22] Zhou, Z.; Scales, P.J.; Boder, D.V.: Chemical and physical control of the rheology of concentrated metal oxide suspensions, Chemical Engineering Science, V. 56, pp. 2901-2920, 2001
[23] Lohaus, L.; Cotardo, D.: Pumpstabilität von Beton – Prüfverfahren zur Mischungsstabilität bei hohem Druck, Schlussbericht zum DBV-Forschungsvorhaben 308, 2017
[24] Cotardo, D.; Lohaus, L.; Begemann, C.: Pumpstabilität von Beton – Zusammenhang zwischen dem Entwässerungsverhalten von Beton unter hohem Druck und den rheologischen Eigenschaften des Feinstmörtels, Tagungsband zum 4. Grazer Betonkolloquium, 2018

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. Dario Cotardo d.cotardo@baustoff.uni-hannover.de

Institut für Baustoffe
Leibniz Universität Hannover
Appelstraße 9a
30167 Hannover

Secrieu, E., Mechtcherine, V.
Institut für Baustoffe, Technische Universität Dresden, Dresden, Deutschland

Zielsicheres Pumpen moderner Betone

Zusammenfassung

Zur Beurteilung des Pumpverhaltens moderner Betone existieren derzeit keine normativen Regelungen oder Richtlinien. Ebenso gibt es keine fundierten Konzepte für die Anpassung der Betonrheologie an die Anforderungen hinsichtlich der Pumpbarkeit des Frischbetons. Für die entsprechende experimentelle Beschreibung der Betonförderprozesse in Rohrleitungen kommen aktuell immer öfter systemadäquate rheologische Messverfahren zur Anwendung. Auf Grundlage solcher Messungen können analytische Modelle für den Betonfluss parametrisiert werden. Im Rahmen des vorliegenden Forschungsvorhabens wurden die Zusammenhänge zwischen den Frischbetoneigenschaften und dem Pumpverhalten für eine breite Palette von Betonzusammensetzungen von Normalbetonen bis hin zu Hochleistungsbetonen untersucht. Aus der erarbeiteten Datenbasis wurden verschiedenen Messmethoden zur sicheren Beschreibung des Pumpverhaltens der untersuchten Betone geprüft. Die Vorhersagerelevanz zur Betonpumpbarkeit wurde in Großversuchen an ausgewählten Betonen verifiziert.

1. Einleitung

Das Pumpen ist eine verbreitete und effektive Methode für das Fördern und das Einbringen von Frischbeton. Es ermöglicht die effiziente Förderung großer Frischbetonmengen über längere Distanzen, erhebliche Höhen und in kürzester Zeit. In Deutschland werden jährlich ca. 50 Mio. m³ Transportbeton hergestellt und eingebaut. Fast ein Drittel dieses Betonvolumens (über 14 Mio. m³) wird mit Betonpumpen gefördert [1]. Im europäischen Maßstab beträgt die Transportbetonproduktion ca. 560 Mio. m³. Nach Prognosen sowohl der deutschen als auch der europäischen Transportbetonindustrie wird sich der Trend zur zunehmenden Betonförderung durch Pumpen weiter fortsetzen.

Der theoretische Wissenstand zum Fördern von Frischbeton in Pumpleitungen ist noch recht beschränkt. Die Vorschriften zur Beurteilung der Pumpbarkeit stammen aus Zeiten, als nur wenige Betonarten verwendet wurden, deren Zusammensetzung und rheologischen Eigenschaften in einem schmalen Bereich variierten [2]. Sie beziehen sich auf den Ausbreit- oder den Setzversuch als die maßgebende empirische Methode zur Beschreibung der allgemeinen Verarbeitbarkeit von Frischbeton und übertragen die Kennwerte auch auf den Pumpprozess.

Aufgrund erhöhter Anforderungen an die Pumpbarkeit moderner Betonzusammensetzungen steigen infolge wachsender Vielfalt der Betonqualitäten auch die Herausforderungen an das Pumpen. Hierzu kommen oft komplexe Rohrführungen, insbesondere beim Bauen im Bestand. Das sichere Charakterisieren der Pumpbarkeit und das Aufzeigen von Lösungsansätzen zur Verbesserung der Pumpbarkeit sind somit von großer wirtschaftlicher Bedeutung sowohl für die Betonhersteller als auch die Betonförderer.

Beim Pumpen besteht grundsätzlich ein Zusammenhang zwischen Pumpendruck P und Fördermenge Q. Gemäß der von Kaplan [3,4] eingeführten modellhaften Beschreibung ergibt sich das Verhalten des gepumpten Betons aus den rheologischen Eigenschaften

des Kernbetonvolumens im Rohr und den tribologischen Eigenschaften der Gleitschicht, die sich an der Grenzfläche zwischen Kernbeton und Rohrwandung ausbildet. Demzufolge kann der Verlauf einer *P*-*Q*-Kurve unter der Berücksichtigung der rheologischen und tribologischen Kennwerte des Betons sowie der Rohrgeometrie vorhergesagt werden. Wird nur die Scherung der Gleitschicht mit ihren rheologischen Eigenschaften betrachtet, gilt zur Beschreibung der *P*-*Q*-Beziehung Gl. 1:

$$P = \frac{2L}{R}\left[\tau_{0G} + \frac{Q \cdot \mu_G}{\pi \cdot R^2 \cdot k}\right] \tag{1}$$

Vereinfachend wird angenommen, dass sich der Kernbeton als Pfropfen bewegt. Tritt dagegen im durch die Rohrleitung geförderten Frischbeton neben der Scherung der Gleitschicht auch eine Scherung des Kernbetons auf, dann gilt Gl. 2:

$$P = \frac{2L}{R}\left[\frac{\frac{Q}{\pi \cdot R^2 \cdot k} - \frac{R}{4 \cdot \mu}\tau_{0G} + \frac{R}{3 \cdot \mu} \cdot \tau_0}{1 + \frac{R}{4 \cdot \mu} \cdot \mu_G} \cdot \mu_G + \tau_{0G}\right] \tag{2}$$

Die Größen Fließgrenze τ_{0G} und Viskositätsparameter μ_G der Grenzschicht lassen sich mit dem Tribometer bestimmen. Die weiteren Kennwerte Fließgrenze τ_0 und plastische Viskosität μ des gescherten Kernbetons können mit dem Viskosimeter ermittelt werden. Die Größe *k* entspricht dem Füllzustand des Rohrquerschnittes mit Beton, *R* dem Innenradius und *L* der Gesamtlänge der Rohrleitung. Die Gleitschichtdicke wird in den Gl. 1 und 2 vernachlässigt, denn der tatsächliche Wert lässt sich in der Praxis kaum bestimmen. In der Literatur werden dafür je nach Betonzusammensetzung und Untersuchungsmethode Werte zwischen 1 und 9 mm angegeben [4–6]. Veröffentlichte experimentelle [7–9] und numerische [10–13] Untersuchungen verweisen darauf, dass gemäß dem am meisten zitierten theoretischen Modell von Kaplan et al. [4] physikalische Gründe existieren, um die rheologische Kennwerke der Gleitschicht, d. h. τ_{0G} und μ_G, mit dem Viskosimeter zu bestimmen sowie die tatsächliche Gleitschichtdicke zu ermitteln. Daher werden in einem Nachfolgeschritt diese Größen als zusätzliche Parameter in den **Gl. 1** und **2** berücksichtigt werden.

2. Versuchsdurchführung

2.1 Betonmischungen

In umfangreichen Labor- und Feldversuchen wurden insgesamt 14 Normal- und Hochleistungsbetone entwickelt und untersucht. Deren stoffliche Merkmale und Konsistenzklassen wurden gemeinsam mit Industriepartnern festgelegt. Als Hauptparameter für den Entwurf der Betone dienten die Konsistenzklasse, der Leimgehalt, der Einsatz sowohl verschiedener Zusatzstoffe (Flugasche und Stahlfaser) als auch Zusatzmittel (Fließmittel und Luftporengehalt). Die nachfolgende Interpretation von Versuchsergebnisse bezieht sich aufgrund der Vielfalt der Messergebnisse lediglich auf zwei ausgewählte repräsentative Betonzusammensetzungen. Dazu wird ein Vergleich von einem praxisüblichen Normalbetonen (NB) zu einem selbstverdichtenden Beton (SVB) durchgeführt, vgl. Tab. 1. Eine weitere Diskussion zur ausführlichen Auswertung der anderen Betone ist in [14,15] verfügbar.

Tabelle 1:
Zusammensetzung der untersuchten Betone.

Ausgangsstoff	Dichte [kg/m³]	Menge [kg/m³]	
		NB	SVB
CEM III/A 42,5 N	3075	360	360
Flugasche	2200	-	220
Sand 0/2	2650	781	667
Sand/Kies 2/8	2650	508	434
Kies 8/16	2650	526	450
Wasser	1000	180	180
PCE Fließmittel	1040	2,88	5,51
W/B [-]	-	0,50	0,31
Volumenanteil Gesteinskörnung [-]	-	0,69	0,59
Festigkeitsklasse[1] [-]	-	C45/55	C55/67
Ausbreitmaß[2], Setzfließmaß[3] [mm]	-	530[2]	673[3]
Luftporengehalt [%]	-	1,40	2,00
Frischbetondichte [kg/m³]	-	2370	2270

[1,2,3]laut [16], [17] und [18]

2.2 Rheologische Frischbetoncharakterisierung

Die rheologische Charakterisierung der frischen Betone erfolgte sowohl mit empirischen und als auch wissenschaftlich fundierten, exakten Verfahren. Als empirisches Kernverfahren wurde das Ausbreitmaß [17] genutzt. Weiterhin wurde das Setzfließmaß ohne Blockierring [18] eingesetzt. Die exakte rheologische Charakterisierung der Frischbetone und der dazugehörenden, die Gleitschicht repräsentierenden Feinmörtel erfolgte mit dem ConTec Viskosimeter 5 (Visko), das nach dem Prinzip der koaxialen Zylinder funktioniert, Abb. 1a. Die Messgeometrie besteht aus einem inneren und einem äußeren Zylinder mit Radien von entsprechend 100 bzw. 145 mm. Bei der Messung wird die feststehende Krone in den Topf abgesenkt und dieser in Rotation versetzt. Zur Erfassung der Reibung an der Grenzfläche Stahl(rohr) zu Beton wird das Viskosimeter mit einer modifizierten Messgeometrie ausgestattet und als Tribometer (Tribo) genutzt, vgl. Abb. 1b. Als Stator dient hier ein Zylinder ohne Oberflächenprofilierung. Mit Hilfe von messgeometrieabhängigen Kalibrierfaktoren werden die Umdrehungsgeschwindigkeit des Topfes *N* [rot/s] bzw. des Stators und das Torsionsmoment *T* [N·m] am Stator als Wertepaar von Scherrate und Schubspannung aufgezeichnet, vgl. Abb. 1c. Der darauffolgende Rotationsversuch, d. h. Segmente $1_V/1_T$ und $2_V/2_T$ dient zur Bestimmung der rheologischen Parameter μ und τ_0 des gescherten Betons mit Regressionsanalyse der Abwärtskurve und der Anwendung der REINER-RIVLIN-Gleichung für die Messungen mit dem Viskosimeter, Gl. 3:

$$2\pi \cdot N = \frac{T}{4\pi \cdot \mu \cdot h} \cdot \left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_o^2} \right) - \frac{\tau_0}{\mu} \cdot \ln\left(\frac{r_o^2}{r_i^2} \right) \quad (3)$$

und dem Cauchy'sche Theorem für die Tribometer-Messungen [19], Gl. 4 und 5

$$\tau_{0G} = \frac{G}{2\pi \cdot r_i^2 \cdot h} \quad (4)$$

$$\mu_G = \frac{H}{(2\pi)^2 \cdot r_i^3 \cdot h} \quad (5)$$

a) b) c)

Abb. 1. Rheologische Geräte für die Messungen am Frischbeton: a) Viskosimeter; b) Tribometer; c) Beispiel für die Auswertung der Messdaten.

Hierbei entsprechen r_o [m] und r_i [m] den Radien des äußeren und des inneren Zylinders, h [m] der Eintauchhöhe im Frischbeton. Die Größen τ_0 [Pa] und μ [Pa·s] bezeichnen die Fließgrenze und die plastische Viskosität des gescherten Kernbetons; die Größen τ_{0G} [Pa] und μ_G [Pa·s/m] bedeuten die Fließgrenze und der Viskositätsparameter der Grenzschicht, vgl. mit Gl. 1 und 2. Eine weitere essentielle rheologische Experimentieranordnung ist das Gleitrohr-Rheometer nach Kasten [25], vgl. Abb. 2a.

a) b)

Abb. 2: a) Gleitrohr-Rheometer (Sliper) mit Gewichten; b) eine mittels Sliper ermittelte Pumpendruck-Fördermenge-Beziehung.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode ist, dass kein reines Reibungsgleiten an der Wand sondern eine Scherung der Gleitschicht im Sliper stattfindet [20,21]. Unter dieser Annahme besitzt Gl. 1 Gültigkeit und nimmt unter Einbeziehung von gemessenen *P*-*Q*-Messwerten die folgende Form in Gl. 6 an:

$$P = \frac{4l}{d} \cdot \tau_{0g} + \frac{16 \cdot l}{\pi \cdot d^3} \cdot \frac{\mu_g}{e} \cdot Q = A + B \cdot Q \qquad \textbf{(6)}$$

mit l = 0,5 m Rohrlänge und d = 0,126 m Rohrdurchmesser des Sliper's. Da die Gleitschichtdicke e nicht unmittelbar experimentell bestimmt werden kann, wird Gl. 6 durch die Parametrisierung der Größen A und B vereinfacht, Gl. 7:

$$a = \frac{d \cdot A}{4l}, \qquad b = \frac{B \cdot \pi \cdot d^3}{16 \cdot l} \qquad \textbf{(7)}$$

so dass sich aus Gl. 6 die nachstehende Gl. 8 ergibt:

$$P = \frac{4l}{d} \cdot a + \frac{16 \cdot l \cdot Q}{\pi \cdot d^3} \cdot b = A + B \cdot Q \qquad \textbf{(8)}$$

wobei $a \cdot 10^{-3}$ [bar] der Parameter für die Fließgrenze und $b \cdot 10^{-6}$ [bar·h/m] der Parameter für die plastische Viskosität sind. Es ist bekannt, dass die plastische Viskosität eine signifikante Wirkung auf das Pumpverhalten von Beton aufweist [22,23]. Eine höhere Viskosität ist mit einem größeren Pumpendruck für eine gleiche Fördermenge verbunden. Sie beeinflusst das Geschwindigkeitsprofil in der Rohrleitung und reduziert damit die Fördermenge. Besonders deutlich wird dieser Einfluss – aufgrund seiner spezifischen Zusammensetzung – auf die Pumpbarkeit von SVB: Die hohe Viskosität äußert sich in der starken Neigung (Größen B bzw. b) der *P*-*Q*-Kurve. Die ermittelten rheologischen Parameter sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tabelle 2:
Rheologische Parameter untersuchter Betone.

Gerät	Parameter	NB		SVB	
		Beton	Gleitschicht	Beton	Gleitschicht
Visko	pl. Viskosität μ [Pa·s]	30	-	36	-
	Fließgrenze τ_0 [Pa]	112	-	18	-
Tribo	Viskosität μ_i [Pa·s/m]	-	944	-	2349
	Fließgrenze τ_{0i} [Pa]	-	48	-	11
Sliper	Viskosität b [Pa·s/m]	587	-	935	-
	Fließgrenze a [Pa]	141	-	21	-

2.2 Großmaßstäbliche Pumpversuche

Die großmaßstäblichen Pumpversuche fanden an einer 154 m langen mit drei Krümmungen versehenen Pumpstrecke statt, vgl. Abb. 3a und 3b. Der Aufbau und die Instrumentierung der Pumpstrecke mit Drucksensoren bzw. dem Durchflussmessgerät sind in Abb. 3c und 3d ersichtlich. Der Übergang zwischen beiden Durchmesser wurde durch Einbau eines 1,0 m langen Reduzierstückes in zirka der Mitte der Förderleitung erreicht. Als Pumpe wurde eine Doppelkolben-Pumpe mit einer maximalen Förderleistung von 164 m³/h eingesetzt [24].

a)

b) c) d)

Abb. 3: Versuchsaufbau: a) Umsetzung der Pumpstrecke in der Praxis, b) 180° Bögen, c) eingebauter Drucksensor, d) Durchflussmessgerät.

3. Ergebnisse

Die mit Hilfe von Viskosimeter und Tribometer (analytischer Ansatz) prognostizierten Pumpendruck- und Fördermengen-Werte für den Normal- und selbstverdichtenden Beton wurden den Ergebnissen aus Sliper-Messungen und letztlich den Ergebnissen aus den großmaßstäblichen Pumpversuchen gegenübergestellt und verifiziert, vgl. Abb. 4.

a) b)

Abb. 4: Vergleich zwischen der Vorhersage aus dem analytischen Modell (Tribo-/Viskosimeter), Sliper und den Ergebnissen aus den Pumpversuchen (großmaßstäbliche Strecke) für einen a) Normal- und einen b) selbstverdichtenden Beton.

4. Schlussfolgerungen

Im Rahmen dieses Vorhabens wurden verschiedene prüftechnische Ansätze zur Charakterisierung von Frischbeton bezüglich seiner Pumpbarkeit erarbeitet und bei der Förderung durch eine praxisnah gestaltete Rohrleitung überprüft. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Für die untersuchten Betone sind die Aussagen zur Pumpbarkeit, die mit Hilfe der analytischen Methode und mit Sliper-Messungen erarbeitet wurden, sehr gut zutreffend.
- Die Sliper-Vorhersage ist als unbedingt treffsicher zu bewerten. Dieses positive Ergebnis ist von sehr großer praktischer Bedeutung.
- Das analytische Modell steht diesem experimentellen Ansatz in seiner Aussagekraft nur geringfügig nach. Tribo-/Viskosimeter-Messungen sind geeignet, um den Einfluss der Betonzusammensetzung auf die rheologischen bzw. tribologischen Eigenschaften des Frischbetons zu quantifizieren. Diese Einflüsse machen sich auch bei den Sliper-Messungen deutlich bemerkbar.
- Die gemessenen tribologischen Kennwerte Fließgrenze-Parameter τ_{0G} und Viskositätsparameter μ_G des Betons ermöglichen – zusammen mit den rheologischen Kenngrößen Fließgrenze τ_0 und plastische Viskosität μ des gescherten Kernbetons – eine treffsichere Vorhersage der Pumpbarkeit.
- Der Aussagewert einer auf diesen Parametern basierten Prognose wurde durch die Gegenüberstellung mit den Sliper-Messwerten und zudem mit den realen Werten aus den großmaßstäblichen Pumpersuchen überprüft und bestätigt.

5. Danksagung

Die Autoren danken der Forschungsgemeinschaft Transportbeton e.V. (FTB) für die vielseige Unterstützung der Forschungsarbeiten an der TU Dresden zum Thema Pumpen von Beton. Des Weiteren gilt der Dank dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMW), der Arbeitsgemeinschaft für die Förderung des IGF-Forschungsvorhabens Nr. 18361 BR/1 „Zielsichere betontechnische Gestaltung des Pumpens von Frischbeton“.

6. Literatur

[1] Jahresbericht 2016/2017 des Bundesverbandes der Deutschen Transportbetonindustrie e.V., Berlin, 2017.
[2] R. Weber, Rohrförderung von Beton, Beton-Verlag GmbH, 1963.
[3] D. Kaplan, Pompage des bétons, Dissertation, École des Ponts ParisTech, 2000.
[4] D. Kaplan, F. de Larrard, T. Sedran, Design of concrete pumping circuit, ACI Mater. J. 102 (2005) 110–117.
[5] R. Browne, P. Bamforth, Tests to establish concrete pumpability, ACI J. 74 (1977) 193–203.
[6] S.N. Alekseev, On the calculation of resistance in the pipes of concrete pumps, Mech. Stroit. 9 (1952) 8–13.
[7] D. Kaplan, F. De Larrard, T. Sedran, Avoidance of blockages in concrete pumping process, ACI Mater. J. 102 (2005) 183–191.
[8] S.H. Kwon, C.K. Park, J.H. Jeong, S.D. Jo, S.H. Lee, Prediction of concrete pumping: Part II - analytical prediction and experimental verification, ACI Mater. J. 110 (2013) 657–667.
[9] E. Secrieru, S. Fataei, C. Schröfl, V. Mechtcherine, Study on concrete pumpability

combining different laboratory tools and linkage to rheology, Constr. Build. Mater. 144 (2017) 451–461.
[10] R. Khatib, Analysis and prediction of pumping characteristics of high-strength self-consolidating concrete, Dissertation, Université de Sherbrooke, 2013.
[11] M. Choi, N. Roussel, Y. Kim, J. Kim, Lubrication layer properties during concrete pumping, Cem. Concr. Res. 45 (2013) 69–78.
[12] S.H. Kwon, K.P. Jang, J.H. Kim, S.P. Shah, State of the art on prediction of concrete pumping, Int. J. Concr. Struct. Mater. (2016) 75–85.
[13] E. Secrieru, J. Khodor, C. Schröfl, V. Mechtcherine, Formation of lubricating layer and flow type during pumping of cement-based materials, Constr. Build. Mater. 178 (2018) 507–517.
[14] E. Secrieru, V. Mechtcherine, Zielsichere betontechnische Gestaltung und Optimierung des Pumpens von Frischbeton, Forschungsbericht, AiF IGF-Vorhaben Nr. 18361 N, 2018.
[15] E. Secrieru, D. Cotardo, V. Mechtcherine, L. Lohaus, C. Schröfl, C. Begemann, Changes in concrete properties during pumping and lubricating material formation under pressure, Cem. Concr. Res. 108 (2017) 129–139.
[16] DIN EN 1992-1-1: 2011-01, Design of concrete structures - Part 1-1: General rules and rules for buildings (includes Corrigendum AC:2010), 2011.
[17] DIN EN 12350-5:2009-08, Prüfung von Frischbeton - Teil 5: Ausbreitmaß, 2009.
[18] DIN EN 12350-8:2010-12, Prüfung von Frischbeton - Teil 8: Selbstverdichtender Beton - Setzfließversuch, 2010.
[19] W. Brameshuber, S. Uebachs, The influence of the temperature on the rheological properties of self-compacting concrete, in: O. Wallevik, I. Nielsson (Eds.), 3rd Int. Symp. Self Compact. Concr. Icel., RILEM Publications SARL, 2003: pp. 173–183.
[20] K. Kasten, Gleitrohr – Rheometer, Ein Verfahren zur Bestimmung der Fließeigenschaften von Dickstoffen in Rohrleitungen, Dissertation, TU Dresden, 2010.
[21] V. Mechtcherine, V.N. Nerella, K. Kasten, Testing pumpability of concrete using Sliding Pipe Rheometer, Constr. Build. Mater. 53 (2014) 312–323.
[22] S. Jacobsen, J.H. Mork, S.F. Lee, L. Haugan, Pumping of concrete and mortar – State of the art. COIN Project report 5, Oslo, 2008.
[23] D. Feys, R. Verhoeven, G. De Schutter, Pumping of self-compacting concrete: An insight into a daily application, in: Proc. Int. FIB Symp. 19-21 May, Taylor & Francis Group, London, Amsterdam, 2008: pp. 385–390.
[24] Schwing, Truck-mounted concrete pump model S 36 X Schwing, (2015). http://www.schwing.de/en/?product=s-36-x.

Ansprechpartner:

Dr.-Ing. Egor Secrieru — egor.secrieru@tu-dresden.de
Institut für Baustoffe
Technische Universität Dresden
01062 Dresden

Prof. Dr.-Ing. Viktor Mechtcherine — mechtcherine@tu-dresden.de
Institut für Baustoffe
Technische Universität Dresden
01062 Dresden

Bosnjak, J., Sharma, A., Grauf, K.

Temperature-dependent behavior of fiber reinforced concrete

1. Introduction

Over the past decades, new concrete-based materials are being developed with an aim to derive better performance than normal concrete. Synthetic fibers are added to the concrete mix to improve one or more of its properties [1] such as creep or impact resistance or to prevent explosive spalling due to fire [2]. Steel fiber reinforced concrete (SFRC) is probably the most investigated fiber reinforced concrete type. Due to the inclusion of steel fibers, the tensile strength of concrete gets higher and the fracture behavior of concrete becomes more ductile [3, 4]. Inclusion of steel fibers has been investigated to potentially reduce the congestion of reinforcement required in the beam-column joint regions according to new seismic design codes [5, 6, 7]. Additionally, researchers have tried combining steel fibers with other type of fibers to improve different properties of the concrete mix [8, 9] including the resistance to elevated temperature [10].

Understanding the thermal degradation of various concrete properties is of vital interest for the evaluation of both fire performance as well as post-fire capacity of RC structures. Furthermore, this data is a useful input for the numerical models, which can then be used to assess the concrete performance upon heating. Significant research has been performed to assure better understanding of the behavior of concrete exposed to elevated temperature, principally for normal and high strength concrete. However, the studies on the thermal behaviour of concrete with steel and/or polypropylene (PP) fibers are limited, and the majority of the studies focused only on few material properties at a time [11, 12].

In this work, systematic investigations were carried out to study the influence of elevated temperature on the mechanical properties and physical properties of high strength concrete without and with fibers. Three different mixes for high strength concrete were used in these studies, namely (i) NC - Normal concrete without fibers, (ii) SFRC - Steel fiber reinforced concrete having 50 kg/m^3 of hooked end steel fibers, and (iii) HyFRC - Hybrid fiber reinforced concrete having 50 kg/m^3 of hooked end steel fibers + 1 kg/m^3 of PP fibers. The specimens were tested in ambient conditions as well as in residual conditions after exposure to a pre-defined elevated temperature and cooling down to room temperature. For all investigated concrete mixtures the thermal degradation of following properties were investigated: compressive strength, tensile splitting strength, bending strength, fracture energy and static modulus of elasticity. Different specimens, namely cubes, cylinders, prisms and beams were used to test different properties. This paper summarizes the findings of the tests performed.

2. Experimental program

2.1. Concrete Mix

The aim of this study was to investigate the influence of fibers on the residual mechanical properties of the concrete after exposure to elevated temperature. For

these investigations, three different mixes of concrete were used, the details of which are summarized in Table 1.

Tab.1:
Details of the concrete mixes used in this study

Mix Id.	Cement [kg/m^3]	Sand [kg/m^3]	Aggregate 1 (2-4mm) [kg/m^3]	Aggregate 2 (4-8mm) [kg/m^3]	w/c ratio [-]	Super-plasticizer	Steel fibers [kg/m^3]	PP fibers [kg/m^3]
NC	363	683	629	485	0.48	0.2	0	0
SFRC	363	633	583	449	0.48	0.3	50	0
HyFRC	363	633	583	449	0.48	0.3	50	1

2.2. Test Specimen

Different properties of concrete were tested in this study, for which different test specimen were utilized. The summary of test specimens utilized is given in Table 2. For each property and a given temperature, at least two specimens were tested to verify the repeatability of the test results.

Tab.2:
Details of test specimens used in this study

Property	Test specimen	Dimensions
Compressive strength	Cube	150mm x 150mm x 150mm
Split tensile strength	Cylinder	150mm x 300mm
Bending tensile strength	Beam	150mm x 150mm x 600mm with 50mm notch
Fracture energy	Beam	150mm x 150mm x 600mm with 50mm notch
Static modulus of elasticity	Prisms	100mm x 100mm x 200mm
Dynamic modulus of elasticity (Non-destructive test)	Prisms	100mm x 100mm x 200mm

2.3 Temperature range and heating regime

The mechanical properties of different types of concretes were investigated over a range of 20°C (ambient conditions) until 600°C. For heating, the test specimens were placed inside an electric oven with programmable controls for the heating rate as well as retention time for the temperature. The target temperature in each case was reached at a relatively slow heating rate of 2°C/min. After reaching the desired temperature, the temperature was maintained for 3 hours to ensure uniform heating of the test specimen. The temperature was allowed to gradually come down after the completion of retention time by opening the small ventilation holes in the oven, while keeping the oven door closed. When the oven temperature reached approx. 100°C, the door of the oven was opened to allow relatively fast cooling.

3. Test Results and discussion

3.1 Compressive strength

The compressive strength of the concrete specimens was obtained from a standard compressive strength test using cube specimens of side 150 mm. The specimens that were heated prior to compressive testing were inspected for thermal cracks and these cracks were marked in red (Figure 1). Due to relatively slow heating, the cracks appearing on the surface were rather fine.

NC SFRC HyFRC Failure mode

Fig.1: Typical thermal cracks observed at the surface and failure mode of concrete cubes exposed to a temperature of 600°C

The compressive strength obtained from the tests is plotted as a function of the exposure temperature in Figure 2. Although, the variation of compressive strength with temperature follow similar trends for all the concretes, in general, the strength of SFRC and HyFRC was found to be higher than the strength of NC, except for the elevated temperature of 150°C. This shows that the beneficial influence of steel fibers on compressive strength of concrete is present even at elevated temperatures and that addition of PP fibers do not negatively influence the strength of concrete, neither at ambient, nor at elevated temperature.

Fig.2: Influence of elevated temperature on compressive strength of different types of concrete

3.2 Split tensile strength

The split tensile strength was obtained by performing standard Brazilian tests on concrete cylinders 150mm in diameter and 300mm high. Figure 3 shows the test setup and typical failure mode obtained from the tests. Again, prior to mechanical loading,

thermal cracks were marked on the surface. Only fine cracks were seen on the surface due to slow heating.

Fig.3: Test setup and typical failure mode of concrete cylinders used for determining split tensile strength after exposure to a temperature of 600°C

The split tensile strength obtained from the tests is plotted as a function of the exposure temperature in Figure 4. The influence of fibers on split tensile strength is higher than that on the compressive strength of concrete. For the temperature range investigated, the tensile strength of SFRC and HyFRC was around 40% to 150% higher than that of normal concrete. This shows a high beneficial influence of steel and PP fibers on tensile strength of concrete even at elevated temperatures.

Fig.4: Influence of elevated temperature on split tensile strength of different types of concrete

3.3 Flexural tensile strength (modulus of rupture)

The flexural tensile strength or modulus of rupture of concrete was measured using notched prismatic beam specimens with a cross-section of 150mm x 150mm and a span length of 600mm. A notch of 5mm width and 50mm length was cut at the mid span of the beams. Figure 5 shows the test setup used in the flexural tests as well as the typical failure mode obtained for beams with SFRC. Note that the same test was

used to evaluate the fracture energy of concrete as well. The tests were performed in crack tip opening displacement (CTOD) control.

Fig.5: Test setup and typical failure mode of notched beams used for determining flexural tensile strength and fracture energy

The variation of flexural tensile strength measured from the tests as a function of the exposure temperature is plotted in Figure 6. Similar to the split tensile strength, the flexure tensile strength of fiber reinforced concrete was significantly higher than that of the normal concrete over the entire temperature range investigated. The addition of PP fibers to SFRC seems to increase the modulus of rupture for low temperatures but had no effect at high temperatures. This is because the PP fibers melt at a temperature of around 150°C. However, no negative influence of the presence of PP fibers on the flexural tensile strength of concrete was observed for any given temperature.

Fig.6: Influence of elevated temperature on flexural tensile strength of different types of concrete

3.4 Fracture energy

The fracture energy of concrete was obtained from the stress vs. CTOD curves measured from the tests on notched beams. The test specimen and the typical failure mode are shown in Figure 5 above. The typical load-displacement (CTOD) curves obtained from the tests performed for different concretes under ambient conditions (20°C) and after exposure to an elevated temperature of 400°C are plotted in Figure 7.

As expected, the addition of fibers leads to a strong increase in the displacement capacity of the concrete and therefore in its fracture energy. To highlight the difference in the behavior, the curves at 20°C are presented in a close-up view.

Fig.7: Typical load-CTOD curves obtained from the tests performed on different concrete under ambient conditions and after exposure to elevated temperature

The variation of fracture energy measured from the tests as a function of the exposure temperature is plotted in Figure 8. It is notable that the fracture energy for the reference concrete (without fibers) is so low compared to the fracture energy of concrete with fibers that the variation in the fracture energy of the normal concrete is not even noticeable. The fracture energy of both the SFRC and HyFRC displays a similar trend, gradual reduction with the increase in temperature.

Fig.8: Influence of elevated temperature on fracture energy of different types of concrete

3.5 Static modulus of elasticity

The static modulus of elasticity was obtained using the prismatic specimens of size 100mm x 100mm in cross-section and 200mm in height. The typical test setup as well as the variation of the static modulus of elasticity as a function of temperature for different types of concrete investigated is plotted in Figure 9. It can be seen that the values as well as the trend of the elasticity modulus with the temperature for SFRC and HyFRC is quite similar to that of normal concrete.

Fig.9: Typical test setup and variation of static modulus of elasticity with elevated temperature for different types of concrete

4. Summary and Conclusions

In this work, systematic investigations were carried out to study the influence of elevated temperature on the mechanical properties and physical properties of high strength concrete without and with fibers. Three different mixes for high strength concrete were used in these studies, namely (i) NC - Normal concrete without fibers, (ii) SFRC - Steel fiber reinforced concrete having 50 kg/m^3 of hooked end steel fibers, and (iii) HyFRC - Hybrid fiber reinforced concrete having 50 kg/m^3 of hooked end steel fibers + 1 kg/m^3 of PP fibers. The specimens were tested in ambient conditions as well as in residual conditions after exposure to a pre-defined elevated temperature and cooling down to room temperature. For all investigated concrete mixtures the thermal degradation of following properties were investigated: compressive strength, tensile splitting strength, bending strength, fracture energy and static modulus of elasticity.

The test results led to the following conclusions:

1. The compressive strength of SFRC and HyFRC was marginally higher than that of NC for entire temperature range.
2. The split tensile strength as well as the modulus of rupture (flexural tensile strength) for concrete with fibers (both SFRC and HyFRC) was significantly higher than that of NC for all the temperatures. An increase in strength of the order of 40% to 150% was observed due to the presence of the fibers.
3. The highest influence of the presence of fibers was observed in the fracture energy of concrete. For both SFRC and HyFRC, the fracture energy was at least two orders of magnitude higher than that of NC over the entire temperature range investigated in this work.
4. The static modulus of elasticity of all types of concrete investigated was of similar magnitude and the variation with the temperature was also similar.
5. No negative influence of the presence of 1kg/m^3 of PP fibers was observed on the strength, fracture energy or modulus of elasticity of concrete with steel fibers.
6. Such hybrid FRC has a huge potential in real-life applications to provide high mechanical as well as fire resistance.

Literatur/ References

[1] Khan MI, Abbas YM, Fares G. Review of high and ultrahigh performance cementitious composites incorporating various combinations of fibers and ultrafines. Journal of King Saud University – Engineering Sciences.

[2] Bosnjak, J. Explosive spalling and permeability of high performance concrete under fire – numerical and experimental investigations. PhD Thesis, 2014, University of Stuttgart, Germany

[3] Kooiman AG. Modelling steel fibre reinforced concrete for structural design, PhD thesis, TU Delft, 2000

[4] Hanna AN. Steel Fiber Reinforced Concrete Properties and Resurfacing Applications. Portland Cement Association, 1977, Skokie, IL, Report RD049.01P.

[5] Abbas AA, Mohsin SMS, Cotsovos DM. Seismic response of steel fiber reinforced concrete beam-column joints. Engineering Structures, 2014; 59: 261-283

[6] Filiatrault A, Pineau S, Houde J. Seismic behaviour of steel fiber-reinforced concrete interior beam–column joints. ACI Structural Journal, 1995; 92(5): 543–552.

[7] Liu C. Seismic Behavior of Beam-Column Joint Subassemblies Reinforced with Steel Fibers. 2006, Master Thesis. Department of Civil Engineering, University of Canterbury Christchurch, New Zealand.

[8] Chidambaram RS, Agarwal P. Seismic behaviour of hybrid fiber reinforced cementitious composite beam-column joints. Materials and Design, 2015; 86: 771-781.

[9] Sharma A, Reddy GR, Varshney L, Kumar HB, Vaze KK, Ghosh AK, Kushwaha HS, Krishnamoorthy TS. Experimental investigations on mechanical and radiation shielding properties of hybrid lead-steel fiber reinforced concrete. Nuclear Engineering and Design, 2009; 239: 1180-1185.

[10] Horiguchi T, Sugawara T, Saeki N. Fire resistance of hybrid fiber reinforced high strength concrete. 6th RILEM symposium on Fiber Reinforced Concretes (FRC) - BEFIB 2004, September 20 - 22, 2004, Varenna, Italy.

[11] Poon CS, Shui ZH, Lam L. Compressive behavior of fiber reinforced high-performance concrete subjected to elevated temperatures. Cement and Concrete Research, 34 (2004) 2215–2222

[12] Pliya P, Beaucour AL, Noumowé A. Contribution of cocktail of polypropylene and steel fibres in improving the behaviour of high strength concrete subjected to high temperature. Construction and Building Materials, 25 (2011) 1926–1934

Authors:

Dr.-Ing. Josipa Bošnjak — josipa.bosnjak@mpa.uni-stuttgart.de
Materials Testing Institute (MPA)
University of Stuttgart
Pfaffenwaldring 4C
70569 Stuttgart

Jun. Prof. Dr.-Ing. Akanshu Sharma — akanshu.sharma@iwb.uni-stuttgart.de
Institute of Construction Materials (IWB)
University of Stuttgart
Pfaffenwaldring 4G
70569 Stuttgart

Kevin Grauf — kevingrauf@gmx.de
Under Graduate Student
University of Stuttgart
70569 Stuttgart

Sharma, A., Bosnjak, J., Aravindhan, C.P.

Thermal degradation of bond between steel and steel fiber reinforced concrete

1. Introduction

Development of sufficient bond between reinforcement and concrete is necessary for the efficient transfer of forces from concrete to steel and vice-versa. Although bond strictly refers to the relative interfacial slip between the reinforcing bar and concrete, concrete splitting sometimes precedes the pull-out failure and the full bond strength cannot be achieved. This aspect is considered in the codes [1] by restricting the allowable bond stress to a low value such that the splitting of concrete is avoided. The fib Model Code 2010 [2] recommends an analytical bond stress-slip relationship where the bond stress-slip relationship can be derived for both pull-out failure and splitting failure under ambient conditions (room temperature) for a given set of parameters such as concrete cover, concrete strength, rebar diameter etc.

The function of bond could be strongly compromised during fire and needs to be assessed after the fire accident. The tests to evaluate the bond degradation due to exposure to elevated temperatures have so far been mainly performed considering only one failure mode (pure pull-out failure). Furthermore, the data has been mainly obtained for normal strength concrete, only very limited data exists on the bond degradation of high strength concrete and fiber reinforced concrete. In the present work, two aspects of the bond behavior after exposure to elevated temperatures are considered: i) the degradation of bond is considered for both failure modes (pure pull-out failure and concrete splitting) and ii) the influence of steel fibers in concrete on residual bond is investigated. Tests were performed using standard pull-out specimens exposed to slow-rate heating (approx. 2°C /min), whereby the target temperatures ranged from 20°C to 700°C. The degradation of concrete mechanical properties was measured on standard test specimens. In order to investigate both failure modes, the test rebar was placed: i) in the center of the specimen (pull-out failure) and ii) at the corner of the specimen (concrete splitting failure). The tests were performed for high strength concrete without and with addition of steel fibers. Earlier, similar tests were performed by the authors in normal strength concrete without steel fibers [3]. The obtained results demonstrated a significant influence of the failure mode as well as the concrete type on the residual bond behavior.

2. Experimental investigations

2.1. Test specimen

In this work, static pullout tests with confined test setup have been performed on reinforcement in concrete in the residual state after exposure to elevated temperature. Square prismatic concrete specimens of dimensions 160mm x 160mm x 300mm are used to carry out the tests (refer to Figure 1). Standard test rebar (European grade BSt 500) of diameter, d_s = 16mm are used to perform the tests. The test rebar is provided with a debonded length of 135 mm in the front, followed by a bonded length of 80 mm and further followed by a debonded length of 85 mm. For practical reasons of gripping the test rebar and measuring the rear end slip, the test rebar protruded out of the test specimen by 150mm in the front and 50mm in the rear.

Fig.1: Typical reinforcement detailing of the test specimen

The test specimen was provided with three rectangular stirrups of diameter 8mm, one of which was located at the center of the bonded length while the other two stirrups were placed at a distance of 100mm on either side of this stirrup (see Figure 1). To keep the stirrups in position, 8mm diameter rebar were placed at the corners of the specimen to form a reinforcement cage. Three different positions of the rebar were investigated (Figure 2) namely, in the middle of the specimen, at the edge and at the corner. For testing at the edge and corner, the minimum concrete cover was kept as c_{min} = 24mm (= 1.5d_s).

Fig.2: Positions of test rebar investigated in the test program

The debonded zones were made by using glass tubes covering the test rebar for the specified length. The glass tubes were selected instead of plastic tubes as they could melt at high temperatures. Figure 3 shows a typical rebar sample prepared for casting.

Fig.3: Prepared test rebar for casting

2.2. Concrete Mix

Two different concrete mixes were used in this test program, namely, normal high strength concrete (NC) and steel fiber reinforced concrete (SFRC). The basic composition (other than steel fibers) for both types of concrete was same. In order to prevent explosive spalling of concrete at elevated temperatures, 0.5kg/m^3 of polypropylene (PP) fibers were added to the mix. The recipe of the concrete mixes is summarized in Table 1.

Tab.1:
Details of the concrete mixes used in this study

Mix Id.	Cement [kg/m^3]	Sand [kg/m^3]	Aggregate 1 (2-4mm) [kg/m^3]	Aggregate 2 (4-8mm) [kg/m^3]	w/c ratio [-]	Super-plasticizer [kg/m^3]	Steel fibers [kg/m^3]	PP fibers [kg/m^3]
NC	363	683	629	485	0.48	0.2	0	0.5
SFRC	363	633	583	449	0.48	0.3	50	0.5

The average strength of concrete measured at an age of 28 days using the standard 150mm cubes at ambient temperature was obtained as 72,2 MPa for NC and 73,6 MPa for SFRC. The heating of the specimens to the target temperatures was performed at concrete age between 60 and 140 days.

2.3 Test Program

The test program consisted of testing the above-mentioned three configurations, namely rebar positioned in the middle of the specimen, rebar at the edge and rebar at the corner. Each case was tested at room temperature (20°C) and after exposure to an elevated temperature of 300°C, 500°C and 700°C. For each case two specimens were tested to verify repeatability. The test program is summarized in Table 2.

Tab.2:
Test program for bond behavior of reinforcement in concrete under elevated temperature

Rebar position → / Target temperature	Center	Edge	Corner
20°C (Ref)	2	2	2
300°C	2	2	2
500°C	2	2	2
700°C	2	2	2

3. Test procedure and setup

3.1 Heat treatment

For heating, the test specimens were placed inside an electric oven with programmable controls for the heating rate as well as retention time for the temperature. The target temperature in each case was reached at a relatively slow heating rate of 2°C/min. After reaching the desired temperature, the temperature was maintained for 3 hours to ensure uniform heating of the test specimen. The temperature was allowed to gradually come down after the completion of retention time by opening the small ventilation holes

in the oven, while keeping the oven door closed. When the oven temperature reached approx. 150°C, the door of the oven was opened to allow relatively fast cooling.

3.2 Pullout tests

On the heat treated specimens, pullout tests with confined test setup were performed. The typical test setup for the pullout tests is shown in Figure 4. The specimen was placed with the rebar passing through the slot in the reaction bracket. A loading frame was used to connect the hydraulic cylinder to the test rebar, which was gripped using a wedge fixture. One LVDT was used to measure the rear end displacement (slip) of the test rebar and three LVDT were used to measure the crack width of the splitting crack, if any (Figure 5). A calibrated load cell was used to measure the applied load. The specimen was loaded with oil pressure control quasi-statically while continuously recording the applied load, the rear end displacement and the splitting crack width.

Test specimen

LVDT to measure splitting crack on both sides

Loading frame connecting test rebar and hydraulic cylinder

LVDT to measure rear end displacement

LVDT to measure concrete displacement

Reaction bracket

Wedge fixture to grip test rebar

Fig.4: Test setup employed for performing pullout tests

4. Test Results and discussion

4.1 Compressive strength

The compressive strength of concrete was tested using standard 150mm cubes which were exposed to the same heating and cooling regime and tested on the same day as the pullout specimens. The average values of the compressive strength of concrete thus obtained are tabulated in Table 3.

Tab.3:
Average compressive strength of concrete obtained for different elevated temperature

Temperature [°C]	NC (no steel fibers) [MPa]	SFRC [MPa]
20	72,23	73,55
300	66,54	64,41
500	47,77	44,85
700	28,72	29,38

4.2 Bond stress-slip curves

The applied load, F, was converted to average bond stress, τ_b over the bonded length, following the uniform bond stress approach:

$$\tau_b = \frac{F}{\pi d_s l_b} \tag{1}$$

Where,

F = applied tensile force on the rebar

d_s = diameter of the rebar

l_b = bonded length = $5d_s$ (in the present study)

4.2.1 Specimen with rebar in the center

The results of the pullout tests performed on the specimens with test rebar located in the center are plotted in Figure 5a for concrete without steel fibers and in Figure 5b for concrete with steel fibers. The curves display a typical bond stress-slip behavior in case of pullout failure. Initially, a linear ascending branch is seen followed by a nonlinear ascending branch showing relatively large increase in slip with small increase in the stress due to the crushing of concrete in front of the lugs of the test rebar. This is followed by a plateau at the peak stress until the concrete key between the lugs of the rebar is partially sheared off. Further slippage of the rebar requires lesser force and the bond stress gradually drops down until only frictional resistance is available.

(a) Concrete without steel fibers (NC) (b) Concrete with steel fibers (SFRC)

Fig.5: Bond stress-slip curves obtained from pullout tests on specimens with rebar in the center

It is interesting to note that the peak bond stress values obtained for the tests performed after an exposure to a temperature of 300°C, display no degradation, rather in some cases higher bond strength compared to the pullout tests carried out at room temperature for both NC and SFRC. This is attributable to the scatter of test results and the fact that up to 300°C, the strength of concrete is not significantly affected by the temperature. The peak bond stress obtained for 20°C, 300°C and 500°C was similar or slightly lower for SFRC compared to NC but for the exposure temperature of 700°C, the peak bond stress for SFRC was significantly higher than that of NC.

4.2.2 Specimen with rebar at the edge

The results of the pullout tests performed on the specimens with test rebar located at the edge are plotted in Figure 6a for concrete without steel fibers and in Figure 6b for concrete with steel fibers. In this case, the bond stress-slip curves for a given temperature reach smaller peak stresses in comparison to those attained by the rebar in the center for the corresponding temperature. This suggests the occurrence of premature splitting of the concrete cover prior to reaching the pullout bond strength, under the influence of tensile stresses radiating out of the test rebar into the surrounding concrete with small cover. It is marked by the absence of plateau in the bond stress-slip curves close to the peak bond stress. All the curves display a relatively pointed peak followed by a steeper descending branch compared to the curves shown in Figure 6.

(a) Concrete without steel fibers (NC) (b) Concrete with steel fibers (SFRC)

Fig.6: Bond stress-slip curves obtained from pullout tests on specimens with rebar at the edge

4.2.3 Specimen with rebar in the corner

The results of the pullout tests performed on the specimens with test rebar located in the corner are plotted in Figure 7a for concrete without steel fibers and in Figure 7b for concrete with steel fibers. Again, the bond stress-slip curves are marked with sharp peak and steep descending branch associated with concrete splitting failure. Due to the rebar positioned at the corner it is surrounded by small cover on two sides, which led to even smaller peak bond stresses compared to the rebar positioned at the edge.

4.3 Failure patterns

All the specimens were first checked for any cracks after exposure to elevated temperature, which were marked in red color. The cracks obtained as a result of the pullout test on the rebar were marked by blue color.

4.3.1 Specimen with rebar in the center

All the specimens with the rebar located in the center failed by bond pullout without the formation of any splitting cracks (Table 4). Even at high temperatures, where the surface cracks were visible on the concrete after exposure to temperature, the failure in the pullout tests was due to bond failure. This is attributed to relatively large concrete cover on all sides of the test rebar.

(a) Concrete without steel fibers (NC)

(b) Concrete with steel fibers (SFRC)

Fig.7: Bond stress-slip curves obtained from pullout tests on specimens with rebar in the corner

Tab.4:
Typical failure patterns from pullout tests for specimens with rebar in the center

Temperature	NC	SFRC
20°C		
300°C		
500°C		
700°C		

4.3.2 Specimen with rebar at the edge

The specimens with the rebar located at the edge of the specimen displayed one major splitting crack parallel to the axis of the test rebar (Table 5), which is formed due to the radial tensile stresses generated by pulling out the rebar. Although the failure mode was similar for both types of concrete, the splitting cracks observed in the tests with SFRC were finer than those observed in the tests with NC.

Tab.5:
Typical failure patterns from pullout tests for specimens with rebar at the edge

Temperature	NC	SFRC
20°C		
300°C		
500°C		
700°C		

4.3.3 Specimen with rebar in the corner

The tests on the specimens with the rebar in the corner displayed severe splitting along the length of the test rebar, sometimes on both faces of the specimen close to the rebar (refer to Table 6). Exposure to elevated temperature did not result in any change of failure mode.

4.4 Bond strength vs. temperature

The degradation of peak bond stress as a function of temperature is presented in Figure 8a for concrete without steel fibers and in Figure 8b for concrete with steel fibers. In case of concrete without steel fibers, at low temperatures, the bond strength for rebar in the center was higher than the bond strength for rebar at the edge, which in turn was higher than the bond strength for rebar in the corner.

Tab.6:
Typical failure patterns from pullout tests for specimens with rebar in the corner

Temperature	NC	SFRC
20°C		
300°C		
500°C		
700°C		

However, at elevated temperatures, the bond strength was found to be similar for all the cases irrespective of the position of the rebar. In case of concrete with steel fibers, the bond strength for rebar in the center was always higher than the bond strength for rebar at the edge, which in turn was higher than the bond strength for rebar in the corner, for all the temperatures.

(a) Concrete without steel fibers (NC)
(b) Concrete with steel fibers (SFRC)

Fig.8: Bond strength as a function of temperature for different specimens

4. Conclusions

In this work, pullout tests with confined test setup have been performed on reinforcement in concrete without and with steel fibers after exposure to elevated temperature (20°C to 700°C). In order to study the effect of the failure mode on the usable bond capacity, three different configurations of the rebar were investigated (rebar in the center, at edge and in the corner of the concrete specimen). The first configuration yielded pure bond failure (pullout) for the complete temperature range, whereas a splitting failure was observed for the latter two configurations. As expected, the splitting failure occurred at significantly lower level of usable bond stress than the bond failure and the usable bond stress reduced with decreasing concrete cover.

For concrete without steel fibers, in the case of bond failure, the thermal degradation is gradual and approximately corresponds to thermal degradation of compressive strength. This result correlates well to the results found in the literature. In case of the splitting failure, however, there is a more pronounced degradation with temperature.

For concrete with steel fibers, the degradation of bond is more gradual for both pullout and splitting failure modes compared to that in normal concrete. The results indicate that the inclusion of steel fibers have a potential to increase the bond performance even at relatively high temperatures.

Literatur/ References

[1] EN1992-1-1: Eurocode 2: Design of concrete structures - Part 1-1: General rules and rules for buildings, December 2004
[2] fib. Model Code for Concrete Structures 2010. vol. 55. Ernst & Sohn; 2013
[3] Bošnjak J, Sharma A, Bessert S. Bond performance of reinforcement in concrete after exposure to elevated temperatures. Proceedings 3rd International Symposium on Connections between Steel and Concrete (ConSC 2017), September 27-29, 2017, Stuttgart

Authors:

Dr.-Ing. Josipa Bošnjak josipa.bosnjak@mpa.uni-stuttgart.de
Materials Testing Institute (MPA)
University of Stuttgart
Pfaffenwaldring 4C
70569 Stuttgart

Jun. Prof. Dr.-Ing. Akanshu Sharma akanshu.sharma@iwb.uni-stuttgart.de
Institute of Construction Materials (IWB)
University of Stuttgart
Pfaffenwaldring 4G
70569 Stuttgart

Aravindhan, C.P. st146283@stud.uni-stuttgart.de
Graduate Student cparavindhan@gmail.com
University of Stuttgart
70569 Stuttgart

Dietrich, J., Hoivik, N., Märten, A., Wagner, E., Greiner, C., Bergan, P.

Spezialbeton für die Hochtemperatur-Wärmespeicherung

1. Einleitung

Ein Kernziel der europäischen Energiepolitik ist die Steigerung der Energieeffizienz [1], also die Realisierung einer definierten Leistung mit weniger Energieeinsatz. Der effizienteren Nutzung von Wärmeenergie kommt dabei eine herausragende Rolle zu, da z. B. in Deutschland der Verbrauch an Wärmeenergie ca. die Hälfte des Gesamtenergie-verbrauches ausmacht (Abb.1a).
Einer der erfolgversprechendsten Wege der Effizienzsteigerung ist dabei die temporäre Zwischenspeicherung von Wärmeenergie. Bei industriellen Produktionsprozessen - auf die 19% des bundesdeutschen Wärmeverbrauchs entfallen (Abb. 1b) - kann Abwärme, die zum Zeitpunkt der Entstehung nicht im Prozess verwertet werden kann zunächst zwischengespeichert werden und steht dann für einen späteren Energiebedarf zur Verfügung.
Im stark wachsenden Bereich der regenerativen Energieerzeugung kommt der Wärmezwischenspeicherung aufgrund zeitlich stark schwankender Energiequellen (z. B. Solar- und Windenergie) ebenfalls eine große Bedeutung zu. Beispielsweise kann bei Solarkraftwerken überschüssige Wärme, die tagsüber anfällt und nicht für die Stromproduktion benötigt wird in einen Wärmspeicher eingespeist werden. Mit dieser gespeicherten Wärme wird dann während der Nachtstunden Wasserdampf für den Antrieb der Stromturbine erzeugt. Der Effizienzgrad des Solarkraftwerks erhöht sich hierdurch signifikant. Zudem kann die Energieproduktion konventioneller Kraftwerke durch den Einsatz von Speichertechnologien flexibel gesteuert werden, wodurch eine erhöhte Einspeisung von Strom aus stark schwankenden, regenerativen Energiequellen in das Stromnetz verträglich darstellbar ist [3].

Abb.1: Verteilung des Endenergieverbrauchs in Deutschland nach Energieträgern (1a); Aufteilung des Wärmeenergieverbrauchs nach Sektoren (GHD: Gewerbe, Handel, Dienst-leistungen) (1b) (aus [2])

Vor diesem Hintergrund wird deutlich, dass eine erfolgreiche Einführung von Wärmespeichern zur effizienteren Nutzung von Wärmeenergie an die Verfügbarkeit einer robusten, leistungsstarken und kostengünstigen Speichertechnologie gekoppelt ist.

Das Wärmespeichersystem der Firma EnergyNest aus Norwegen ist genau auf dieses Anforderungsprofil ausgelegt. Es basiert auf einem Feststoff-Wärmespeicher, der einen von HeidelbergCement entwickelten Spezialbeton als Wärmespeichermedium verwendet [4].

2. Die EnergyNest-Wärmebatterie

Kern des EnergyNest-Wärmespeichers sind Wärmetauschersäulen, die in Stahlkassetten montiert sind (Abb. 2). Im Innern jeder Speichersäule befinden sich 2 parallele U-förmige Stahlrohre, die in den von HeidelbergCement entwickelten hochwärmeleitfähigen Spezialbeton Heatcrete® eingebettet sind.
Beim Aufladen des Wärmespeichermoduls strömt Wasserdampf oder heißes Thermoöl (z.B. aus einem Abwärmerückgewinnungssystem oder einem Solarkollektorenfeld) durch die in Reihe sowie in Serie verbundenen Doppel-U-Rohre und überträgt dabei seine Wärmeenergie auf die Betonfüllung der Säulen. Beim Entladen des Speichers werden die Module mit Wasserdampf oder Öl niedrigerer Temperatur durchströmt und geben so ihre Wärmeenergie wieder ab. Der modulare Aufbau des Speichersystems ermöglicht ein Stapeln und Verschalten einer beliebigen Anzahl von Speichermodulen zu einem Gesamtspeicher. So kann die Gesamtspeicherkapazität flexibel an den jeweiligen projektspezfischen Speicherbedarf angepasst werden.

Abb. 2: EnergyNest-Wärmespeichermodul. Wärmetauschersäulen gefüllt mit hochwärme-leitfähigem Spezialbeton

3. Leistungsfähigkeit des Spezialbetons als Wärmespeichermedium

Als Wärmespeichermedium des EnergyNest-Feststoff-Wärmespeichers kommt der von HeidelbergCement entwickelte Spezialbeton Heatcrete® zum Einsatz. Das Material erreicht eine deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität als nach DIN EN 1992-1-2 [5] für Betone zu erwarten ist. Auch übertrifft der Spezialbeton hinsichtlich der genannten thermischen Kennwerte den bisher für den Wärmespeichersektor als Referenz geltenden Beton des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) (Abb.3).

Abb.3: Wärmeleitfähigkeit (Abb. 3a) und Wärmekapazität (Abb. 3b) von Heatcrete® über einen Temperaturbereich zwischen 20 und 450 °C im Vergleich zu den entsprechenden Werten von Beton nach DIN EN 1992-1-2 [5] und dem Wärmespeicherbeton des DLR [6]

Die thermischen Eigenschaften des Wärmespeicherbetons haben große Auswirkungen auf die Wirtschaftlichkeit und die Energieeffizienz des Gesamtspeichers. Je höher die Wärmeleitfähigkeit des Wärmespeichermediums ausfällt, desto größer ist das Betonvolumen, in das pro Ladezyklus Wärme eingespeichert werden kann. Eine hohe Wärmekapazität erhöht die Wärmeenergiemenge, die pro Speichervolumen eingespeichert werden kann und reduziert somit die Masse an Speichermaterial, die benötigt wird, um eine gegebene Menge an Wärmeenergie zu speichern. D.h., dass für eine gegebene Speicherkapazität weniger Heatcrete® benötigt wird, als im Fall vorher verfügbarer Speicherbetone.

Grundvorraussetzung, um die außerordentlichen thermischen Eigenschaften des Spezialbetons bei der Herstellung eines Feststoff-Wärmespeichers nutzen zu können, ist eine fehlstellenfreie und homogene Füllung der Wärmespeichersäulen. Eine gute Förderbarkeit sowie eine hohe Entmischungsstabilität des Frischbetons sind hierzu zwingend erforderlich. Zur Überprüfung der rheologischen Eigenschaften des Materials wurden Förder- und Verfüllversuche sowohl im Technikumsmaßstab als auch großmaßstäblich in einem Transportbetonwerk durchgeführt. In beiden Fällen wurden die zu verfüllenden Wärmetauschersäulen durch 2 Meter hohe Kunststoffrohre (Durchmesser 25 cm) mit zentrisch eingestellten kleineren Rohren (Durchmesser 5 cm) simuliert.

Der Spezialbeton wurde in gut pumpfähiger Konsistenz (Konsistenz ≥ F3) in die Säulen eingebracht und mit Hilfe eines Innenrüttlers verdichtet. Nach Aushärtung der Betonfüllung wurden die Rohre aufgesägt und es konnte in allen Fällen eine

vollständige und homogene Verfüllung des Säulenvolumens nachgewiesen werden (Abb. 4a). Durch den großmaßstäblichen Feldversuch (Abb. 4b) konnte zudem nachgewiesen werden, dass sich Heatcrete® mit der in Transportbetonwerken vorhandenen Mischertechnik (z.B. Tellermischer) problemlos anmischen lässt.

Abb. 4: Fehlstellenfreie und homogene Verfüllung der Testsäulen mit Heatcrete (Abb. 4a). Verfüllversuch im Transportbetonwerk (Abb. 4b)

Abb.5: Relative Heiß- und Residualfestigkeit von Heatcrete

Für einen erfolgreichen Einsatz des Spezialbetons als Wärmespeichermedium muss das Material auch bei erhöhten Temperaturen stabil sein. Nach 28 Tagen unter Normlagerungsbedingungen erreicht der Beton eine einaxiale Druckfestigkeit von ca. 50 N/mm².

Zur Simulation des initialen Aufheizprozess bei der Inbetriebnahme des Speichers wurde der Wärmespeicherbeton zunächst bei 200 °C getempert (Referenzfestigkeit). Bei einer anschließenden weiteren Steigerung des Temperaturniveaus auf bis zu 450 °C liegen sowohl die Heißfestigkeiten, als auch die Residual-Festigkeiten (Material kühlt vor Druckfestigkeitsprüfung auf Raumtemperatur ab) bei über 70 % der Referenzfestigkeit (Abb. 5). Der untersuchte Wärmespeicherbeton zeigt also in dem für Hochtemperatur-Wärmepeicher typischen Temperaturbereich bis 450 °C eine hohe mechanische Stabilität.

4. Versuchsspeicher in Masdar

Eine Pilotanlage des EnergyNest-Wärmespeichers wurde in Kooperation mit dem Masdar Institute of Science and Technology in Abu Dhabi (Vereinigte Arabische Emirate) errichtet (Abb. 6). Der Speicher besteht aus vier separaten Speichermodulen mit einer thermischen Leistung von viermal 250 kW_{th}. Der Speicher ruht auf einer tragfähigen Isolationsschicht aus Schaumglas. Seitlich und an der Oberseite ist der Speicher von einer Mineralwolldämmung sowie einer äußeren Stahlhülle umgeben [7].

Abb.6: Pilotanlage des EnergyNest-Speichers in Abu Dhabi (VAE) während der Bauphase (6a); fertiggestellter Speicher (6b)

Der Pilotspeicher nutzt den Thermoöl-Kreislauf der institutseigenen Solarforschungsanlage [8]. Der Kreislauf wird mit einem elektrischen Heizaggregat (100 kW_{el}) geheizt, wodurch das im Kreislauf zirkulierende Thermoöl auf eine Maximaltemperatur von 393 °C erhitzt werden kann. Durch das elektrische Heizaggregat und ein luftgekühltes

Kühlaggregat zur Abkühlung des Thermoöls ist es möglich, in der Pilotanlage alle wesentlichen Betriebszustände eines kommerziellen Solarkraftwerkes zu simulieren. Sowohl die Wärmeeinspeisung der in einem Solarkollektorfeld produzierten Wärme in den Wärmespeicher, als auch die Entladung des Speichers in einen Kraftwerksblock mit einem Dampfturbinengenerator zur Stromerzeugung können nachgestellt werden. Zum Monitoring der Speicherleistung wurden 130 Temperatursensoren innerhalb des Speichers, im Bereich der Basisisolationsschicht sowie an den externen Rohren für die Zu- und Ableitung des Wärmeträgermediums verbaut. Darüber hinaus wurde der Zu- und Abfluss des Thermoöls durch entsprechende Druck- und Durchflussinstrumente gemessen.
Die Leistungsfähigkeit des Pilotspeichers wurde über eine Gesamtlaufzeit von über 20 Monaten (5938 Betriebsstunden, 279 Speicherzyklen) vom Frühling 2016 bis zum Sommer 2017 intensiv untersucht. Der über das Monitoring-System ermittelte Temperaturverlauf des Speichers deckt sich dabei über die gesamte Untersuchungsdauer nahezu vollständig mit dem zuvor auf Basis eines FEM-Models errechneten Speicherverhalten (Abb. 7). Über die heiße Seite des Speichers (Hot side) fließt dabei während des Ladevorgangs heißes Wärmeträgerfluid in den Speicher und während des Entladeprozesses aus dem Speicher heraus. Die Monitoring-Daten zeigen zudem, dass der Speicher über die gesamte Laufzeit stabil und mit konstanter Speicherkapazität arbeitet.

Abb.7: Berechnete und gemessene Thermoöl-Temperaturen am des EnergyNest-Pilotspeichers nach über 1.500 Betriebsstunden

Nach Abschluss des Versuchsprogramms wurden einige der Speichersäulen entnommen, aufgesägt und mikroskopisch untersucht. Die untersuchten Füllungen aus Wärmespeicherbeton zeigten sich dabei völlig intakt und rissfrei. Darüber hinaus wurden mittels Kernbohrungen Probekörper des Wärmespeicherbetons gewonnen. Die Druckfestigkeit der entnommenen Kernproben lag bei über 85 % der Referenz-druckfestigkeit von bei 200 °C getemperten Laborproben. Auch die Wärmeleitfähigkeit sowie die Wärmekapazität der Kernproben stimmen gut mit den entsprechenden thermischen Eigenschaften von über 100 Stunden bzw. über 500 Stunden bei 430 °C getemperten Laborproben überein (Abb.8).

Diese Ergebnisse belegen, dass Heatcrete® auch bei langer Betriebsdauer mit häufigen thermischen Wechselbeanspruchungen (ca. 6.000 Betriebsdauer, 279 Zyklen mit bis zu 385 °C) mechanisch stabil ist und keine signifikanten Änderungen der für die Speicherleistung maßgebenden thermischen Materialeigenschaften auftreten.

Abb.8: Wärmeleitfähigkeit (8a) und Wärmekapazität (8b) von Kernbohrungsproben aus dem Pilotspeicher (Abu Dhabi, VAE, nach ca. 6.000 Std. Betriebsdauer) im Vergleich zu Laborproben, die über 100 Stunden bzw. 500 Stunden bei 430 °C getempert wurden

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die im vorliegenden Artikel vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass das projektspezifisch skalierbare EnergyNest-Wärmespeichersystem in Kombination mit dem Wärmespeicher-beton Heatcrete® eine erfolgversprechende Technologie für die Speicherung von Wärmeenergie darstellt. Die Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität des Wärmespeicher-betons liegen dabei signifikant über den entsprechenden Werten bisher verfügbarer Betone. Hierdurch kann eine gegebene Speicherleistung mit deutlich weniger Speichmaterial realisiert werden. Anhand von Langzeituntersuchungen an einer Pilot-Wärmespeicheranlage (4mal 250 kW_{th}) am Masdar Institute of Science and Technology (Abu Dhabi; VAE) konnte gezeigt werden, dass die Speichertechnologie dauerhaft stabil und mit konstanter Speicherleistung arbeitet. Nach Abschluss des Langzeittests entnommenen Kernbohrungsproben des Wärmespeicherbetons zeigen, dass das Material auch nach ca. 6.000 Betriebsstunden (bis 380 °C) noch ausgezeichnete thermische Eigenschaften aufweist und mechanisch stabil ist.

Die beschriebene Speichertechnologie ermöglicht es in vielfältigen Anwendungen – z. B. bei der Abwärmenutzung aus industriellen Produktionsprozessen – Wärme zwischenzuspeichern, die zum Entstehungszeitpunkt nicht verwertet werden kann, um diese für einen späteren Energiebedarf zur Verfügung zu stellen.

Literatur

[1] EUROPÄISCHES PARLAMENT UND DER RAT DER EUROPÄISCHEN UNION, 2012. *Richtlinie 12/27/EU zur Energieeffizienz, zur Änderung der Richtlinien 2009/125/EG und 2010/30/EU und zur Aufhebung der Richtlinien 2004/8/EG und 2006/32/EG.* In: Eur-Lex [online]. 25.10.2012 [Zugriff am: 25.05.2018]. Verfügbar unter: http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=celex%3A32012L0027

[2] INSTITUT FÜR ZUKUNFTSENERGIESYSTEME, 2015. *Abwärmenutzung – Potentiale, Hemmnisse und* Umsetzungsvorschläge [online]. Saarbrücken: Institut für ZukunftsEnergieSysteme GmbH [Zugriff am: 25.05.2018]. Verfügbar unter: http://www.izes.de/sites/default/files/publikationen/Veranstaltungen/20150901_BMUB_Studie_Abwaerme_V.1.1.pdf

[3] MIRÓ LAIA, GASIA, JAUME, CABEZA, LUISA F, 2016; *Thermal energy storage (TES) for industrial waste heat (IWH) recovery: A review.* In: Applied Energy, Volume 179, S. 284-301

[4] BERGAN, PÅL, GREINER, CHRISTOPHER, 2014. *A New Type of Large Scale Thermal Energy Storage*. In: Energy Procedia, Volume 58, S. 152-159

[5] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V:, 2010. DIN EN 1992-1-2: *Eurocode 2 Bemessung und Konstruktion von Stahlbeton- und Spannbetontragwerken – Teil 1-2: Allgemeine Regeln – Tragwerksbemessung für den Brandfall;* Deutsche Fassung EN 1992-1-2:2004. Berlin: Beuth

[6] LAING, D., BAHL, C., BAUER, T., FISS, M., BREIDENBACH, N., HEMPEL, M., 2012. *High-Temperature Solid-Media Thermal Energy Storage for Solar Thermal Power Plants.* In: Proceedings of the IEEE. Februar 2012, vol. 100, no. 2, S. 516-524

[7] HOIVIK, N., GREINER, C., BELLIDO, E., BARRAGAN, J., BERGAN, P., SKEIE, G., BLANCO, P., CALVET, N., 2017, *Demonstration of EnergyNest thermal energy storage (TES) technology,* In: AIP Conference Proceedings 1850, 080011

[8] MARTINS, MATTHIEU, VILLALOBOS, UVER, DELCLOS, THOMAS, ARMSTRONG, PETER, BERGAN, PÅL, CALVET, NICOLAS, 2015. *New concentrating solar power facility for testing high temperature concrete thermal energy storage*. In: Energy Procedia No. 75, S. 2144 – 2149

Ansprechpartner:

Dr. Jörg Dietrich
HeidelbergCement AG
Engineering & Innovation
Zur Anneliese 7
59320 Ennigerloh
joerg.dietrich@heidelbergcement.com

Dr. Nils Hoivik
EnergyNest AS
Olav Brunborgsvei 6
1396 Billingstad
Norwegen
nh@eregy-nest.com

Chartschenko I. J, Bazhenov D.A., Kharchenko A.I., Rimshin V.I.

Die Struktur und die Eigenschaften der multifunktionalen feinkörnigen Betons mit ausgeglichen Zusammenziehen

1. Einleitung

In Zusammenhang mit der intensitätreichen Entwicklung des einheitlichen und monolithischen Sammelbauens ist die Notwendigkeit der breiten Anwendung der Gußbetonmischungen erschienen. In der Reihe von den Fällen, ist besonders es bei Reparatur-Wiederaufbauarbeiten zweckmässig, die feinkörnigen Betons der Gußkonsistenz zu verwenden, die wirksam Pumpförderer zu verwenden und, das Aufbringen des Betongemischs ohne vibrierende Einwirkung auszuführen erlassen. Außerdem ist in vielen Regionen ein scharfe Defizit von Schotter für die Vorbereitung des qualitativen Betons und der Stahlbetonkonstruktionen. In diesem Zusammenhang, die breite Einführung in die Baupraxis der feinkörnigen Betons (FKB) ist eine aktuelle Aufgabe des modernen einheitlichen Hausbaus. Jedoch gibt es die Reihe der Faktoren, die die Anwendung der feinkörnigen Betons für die Errichtung der Beton- und Stahlbetonkonstruktionen zurückhalten, zu denen sich der erhöhte Aufwand des Zements, die erhöhte Porosität und Eingehen, niedrige Rissesicherheit verhalten. / 1/

Die Verbesserung der technischen Eigenschaften von FKB ist zu Lasten von der Bildung der optimalen strickenden Materialkörnung strickend möglich, wenn das intergranulare Raum von grossen Granulaten mit kleiner Kornen substituierende ist.// Bei die Einleitung in den Bestand der grundlegenden die optimal ausgewählten Bestände strickenden Mikrofüllmasse ersetzt wird, im Intergetreideraum der Zementkörner wird die Verdrängung des freien Wassers gewährleistet, was eine wichtige Vorbedingung für das Erhalten von hochwertigen FKB ist.

Bei der Anwendung der Mikrofüllmassen, die über die selbständige hydraulische Aktivität verfügen, wird der Erhöhung der Dichte und der Haltbarkeit des Zementsteines auf Kosten von der zusätzlichen Anzahl der Zentren der Kristallisation und der Hydratneubildungen gewährleistet.

Bekanntlich unterscheiden die feinkörnigen Betons sich durch den erhöhten Intergetreidehohlraumanteil, der Abwesenheit des versteiften Fachwerks, der erhöhten Porosität, dem Kriechen. Die Abwesenheit des grossen Füllstoffes und der Mehrverbrauch des Zementiermittels bringt bedeutende Schwindverformungen des feinkörnigen Betons. Eine wirksame Weise der Scheindverhinderung ist die Nutzung der Quellzusätze (QZ) auf der Aluminiumsulfategrundlage. Die Grundleitung in den Zementiermittelsbestand des Queslsatzes erlaubt auf die Entwicklung der Strukturierungsprozesse des Zementsteines und des Betons im frühen Erstarrungsstadium zu einflussen In dieser Periode entwickeln sich alle Arten der Schwindverformungen, die der Hauptgrund der Bildung der Risse sind, seiend in nachfolgend die Rostnarbe des Betons und der Armaturen, die beschränkend oder die Betriebsbrauchbarkeit der Beton- und Stahlbetonkonstruktionen vollständig ausschließen. Aus der ganzen Mannigfaltigkeit der Quellzusätze (QZ), unterschieden nach den chemischen Reaktionen, die der Entwicklung der Prozesse der Erweiterung

bilden, wirksamst und annehmbar vom praktischen Standpunkt, sind QZ auf der Aluminiumsulfategrundlage des Kalziums, deren Produkt der Hydratation Ettringit ist./ /Dabei wird die Erhärtung der enthaltendne solche Ausdehnenden Kompositionen, von zwei Prozessen begleitet: einerseits ist es chemische Zusammenziehen, wie der untrennbare Bestandteil des Prozesses der Hydratation des Zements, andererseits – die chemische Erweiterung infolge der Bildung des Ettringites.

Mit dem Einriegeln zum Bestand des Zements die hydraulisch aktive feinzerteilte mineralische Pulver zusätzlich zum physischen Effekt der Auffüllung der Körnungshohlräumen des grundlegenden Zements, wird auch ihre Fähigkeit zur Bildung des Hydratationserzeugnis gezeigt, die zusätzliche nutzwerkbildende Grundstoffe sind, die nicht nur das freie intergranulare Wasser, sondern auch das Wasser, das auf den Oberflächen der Körner der mineralischen Füllmassen adsorbiert ist, verbinden. In diesem Zusammenhang, natürlich, wird die allgemeine Porosität, und herabgesetzt ebenso wird die Qualität der Kontaktzone strickend und der Füllstoffe wesentlich erhöht. Bei der Vereinigung der hydraulischen Aktivität mit dem physischen Effekt, gezeigt in der Auffüllung der Nesten des Körnungshohlraumes des grundlegenden Zements, zwecks der Erhaltung des ausreichenden alkalischen Potentials bei der Normierung des Zementäquivalentes, muss man den höchstzulässigen Inhalt der hydraulisch aktiven Füllmasse unter Berücksichtigung seiner Dispersität und der Stufe der hydraulischen Aktivität optimieren.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsmaterial/ Raw Materials

Zwecks der Einschätzung der Stufe der praktischen Brauchbarkeit verschiedener ausgedehnter Zusätze für das Erhalten der Stahlbetonkonstruktionen hergestellt nach der Technologie der Spritzen des Betons, waren die Untersuchungen der Eigenschaften der erweiternden Zemente mit den erweiternden Zusätzen auf der Grundlage des Kalziumsaluminatsulfats erfüllt.

Für das Erhalten den hochwertigen FKB wurden die Abfälle der Industrie in Form von der Asche-Austrag und des Mikrosilikas verwendet. Die Forschungen der Eigenschaften von FKB wurden auf Portlandzement ПЦ500-Д0 des Woskressenski Zementwerks, mit der normalen Dichte von 27,5 % durchgeführt. Als kleiner Füllstoff wurde der Quarzsand mit $\rho_{нас}$=1,61 g/cm³, ρ=2,63 g/cm³, dem Hohlraumanteil П=39, dem Modul der Größe Mk=2,8, dem Wasserbedürfnis Wp=7 % verwendet. In der Qualität der hydralisch aktiven Mikrofüllmasse wurde der Mikrosilika verwendet, die die ultradispersen Teilchen der sphärischen Form mit dem mittleren Durchmesser von 0,1 mkm und die spezifische Oberfläche von 1800-2500 m2/kg enthält. Außerdem wurde die Asche-Austrag des Heizkraftwerks-22 (Moskau) verwendet, die vorläufig der mechanochemischen Aktivierung untergezogen war.

Die chemische Analyse hat vorgeführt, dass die Asche-Austrag freien SaO ca. 10 % und Al2O3 von oben 20 % enthält, was von der erhöhten hydraulischen Aktivität des Abgangs zeugt. Die Dispersität der Mikrofüllmassen wurde unter Ausnutzung des Lasergranulometrs "Mastersizer 2000» fixiert. Der ausgedehnte Zusatz wurde aufgrund der Homogenisierung des Metakaolins und des feinzerten Anhydrits in den stechiometritschesenden Verhältnis, das für die Bildung des Ettringites notwendig ist

vorbereitet. In der Qualität des Plastifizierungszusatzes wurde der Superbetonplast C-3 (TU 5745-004-43184789-05) verwendet.

Die Analyse des granulometrischen Bestandes der Asche-Austrages führt vor, dass in ihrem Bestand die Teilchen von Mikro- und Nanodimensionen bei den maximale Inhalt der Teilchen von 10 bis zu 20 mkm in Höhe von 65 % enthalten sind. Es waren die spezifische Oberfläche und die Dichte der Asche-Austrages, Sausr. = 586,8 m^2/kg und ρ = 2,3/cm^3 auch bestimmt.

Als Stahlfiber wurde die Fiber WIRANDFS7 mit den Kosten 25 kg/kb.m verwendet. In der Qualität der Polipropilen-, wurde die Fiber S12R mit den Kosten 1,2 kg/kb.m verwendet.

2.2. Experimental Process

Für das Erhalten von hochwertigen feinkörnigen selbestverdichtenden Betonen (SVB) verwunden wir die feinverteilte Mineralfüllstoffe mit dem Polyfraktionsbestand der Kernen, die den Zwischenkornhohlraumanteil des grundlegenden Portlandzementes ausfüllen und die rationale Verteilung des Wassers zwischen den Elementen der Struktur gewährleisten. Dabei, die Füllmassen spielen die aktive strukturbildende Rolle, die mit dem Mechanismus von Kontakt- und ihrer Adhäsionseigenschaften verbunden ist. In diesem Zusammenhang, das besondere praktische Interesse erwirbt die Nutzung als Füllmassen verschiedener Abfälle der Industrie, die bei einer bestimmten mechanochemischen Bearbeitung, die wirksamen Zusätze sein können, die heftig die Qualität strickenden, die Betons und den Verbundwerkstoff auf ihrer Grundlage erhöhen.

In der Regel, die Abfälle der Industrie unterscheiden sich durch die Ungleichartigkeit des Bestandes und der Struktur, dem Vorhandensein der Beimischungen, der niedrigen chemischen Aktivität. Einer der Wege der wirksamen Abfallwirtschaft ist ihre mechanochemische Aktivierung (MCA). Die Aktivierung ist ein Prozess der Bearbeitung der Materialien von verschiedenen mechanischen, physischen und chemischen Methoden. Die Prozesse der Aktivierung führen zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche der Pulver, der Veränderung der Struktur der Teilchen auf der Oberfläche, der Bildung der zusätzlichen Defekte in den Siebrosten der Mineralien, die die elementaren Wechselwirkungen der oberflächlichen Schicht der Teilchen beschleunigen, die Gleichartigkeit erhöhen.

Zur Entwicklung der neuen Technologien von MCA trägt die Bildung der neuen hocheffektiven Mischer-Aktivatoren mit Geschwindigkeit des Drehens der Arbeitsorgane auf etwas Ordnungen grösser, als bei den traditionellen Mischer bei. Dabei wird die Intensivierung der physikochemischen und technologischen Prozesse gewährleistet, und die Aktivierung ist eines der verfügbaren Instrumente der nanotechnologischen Umgestaltungen der inneren Struktur und der Verbesserung der Eigenschaften der Materialien. Infolge der mechanischen Aktivierung wächst die reaktionäre Fähigkeit der festen Stoffe, es werden die chemischen Reaktionen beschleunigt, wie zwischen den Fesphasenkomponenten, als auch zwischen fest und flüssig, die Veränderungen des Bestandes und des Baus des verflachten Stoffes beobachtet werden.

Zum Beispiel, die Berechnungen führen vor, dass für die Teilchen mit dem Umfang weniger 100 nm der Anteil "der oberflächlichen" Atome merklich wächst. Es bringt zur wesentlichen Verkleinerung ihrer oberflächlichen Energie.

Bei der Erhaltung des Charakters der Wechselwirkung an der Grenze der Abteilung der Phasen bringt die Verkleinerung des Umfanges der Teilchen zur Verbesserung des Anfeuchtens, und die Abhängigkeit der relativen Veränderung der oberflächlichen Energie vom Durchmesser der Teilchen beginnt, sich vom Umfang der Teilchen weniger als 1 mkm und heftig vom Umfang der Teilchen weniger als 1 mkm und heftig, sich zu verringern beim Umfang von 100 nm zu ändern. Für das Erhalten den Nanomodifikatoren von uns wurde der Aktivator einer Serie von ARAK (der Aktivator mit der Ringarbeitskamera) verwendet, der für die feine Zerkleinerung verschiedener Baumaterialien mit der Produktivität von 0,5 T/S bis zu 5 T/S bei der Anstoβgeschwindigkeit der Teilchen des Materials neben 80 M/Sek vorbestimmt ist.

3. Ergebnisse und Diskussion

Entsprechend dem entwickelten Programm sind die Forschungen des Einflusses der Ausgangsasche-Austrages auf die Eigenschaften des Mischbetons und die Haltbarkeit des feinkörnigen Betons des Bestandes 1:2 erfüllt. Bei der Kürzung der Kosten des Zements, auf 10 %, 20 %, 30 %, wurden die Kosten der Füllmasse aus der Bedingung die Erhaltung des Umfanges des Mörtelteiges gerechnet. Die Ergebnisse der Forschungen sind in der Tabelle 1 vorgestellt.

Tab 1

Nr.	Der Aufwand der Materialien, kg/m³				W/W	D, cm	Rp, MPa	Rzd, MPa	P, %
	Z	P	V	S-U					
1	500	1000	200	-	0,4	19,5	31,7	40,3	23,4
2	450	1000	200	37	0,41	23	27,1	34,3	23,3
3	400	1000	200	74	0,42	23,5	25,5	32,3	23,9
4	350	1000	200	111	0,43	24,5	27,7	29,1	23,7

Wie es aus der Tabelle 1 sichtbar ist, hat die Erhöhung des Inhalts der Asche-Austrages von 37 bis zu 111 kg/m³ im Bestande vom feinkörnigen Beton die Beweglichkeit der Mischung von 19,5 bis zu 24,5 cm der Spreitung des Normalkegels auf dem kleinen Schütteltisch erhöht. Die Haltbarkeit ist von 40,3 bis zu 29,1 MPa gesunken. Die Porosität der untersuchten Bestände befand sich in den Grenzen von 23,3 … 23,9 %. Die Erhöhung der Beweglichkeit des Mischbetons ist auch mit dem Vorhandensein in der Füllmasse der speckigen Körner der kugelartigen Form verbunden. (Die Abb. 1)

Es waren die Forschungen des Einflusses des komplexen Zusatzes, der aus der aktivierten Asche-Austrag und des Mikrosilikas besteht, auf die Eigenschaften des Mischbetons und die Haltbarkeit des feinkörnigen Betons bei den Kosten des Zements

in Höhe von 650 kg/m³ durchgeführt. Der Aufwand der aktivierten Asche-Austrages bildete 10 %, 30 %, 50 %, und die Kosten des Mikrosilikas von 10 % von der Masse des Zements, unter Ausnutzung des Supererweichers C-3 in Höhe von 0,6 % von der Masse des Zements. Die Ergebnisse der Forschungen sind in der Tabelle 2 vorgestellt.

Abb. 1. Die Unterbringung der aktivierten Asche-Austrages in der Struktur des Zementsteines

Die Analyse der Angaben von der Tabelle 2 führt vor, dass die komplexe Einleitung der aktivierten Asche-Austrages und des Mikrosilikas in der Anzahl bis zu 20 % zur heftigen Erhöhung der Haltbarkeit des feinkörnigen Betons beiträgt.

Tab 2

Nr.	Der Anfahl von der aktivierten Asche-Austrages, %	Der Aufwand der Materialien, kg/m³						Rzd, MPa	γfr., kg/m³
		Z	P	V	N	N-W	MS		
1	10	520	1558	183	65	3,9	65	75	2,391
2	30	390	1520	183	195	3,9	65	42,4	2,353
3	50	325	1428	183	325	3,9	65	7,6	2,326

Die Forschungen der Eigenschaften von FKB der Gußkonsistenz wurde auf den Betons der Klasse B60 erfüllt. Die Forschungen wurden auf den folgenden Beständen der Betons durchgeführt: 1:21; 1:2.64; 1:2,9; bei den Kosten des gemischten Bindemittels von 550 bis zu 700 kg/m³, als Füllmasse wurde der komplexe Zusatz in

Form von der aktivierten Asche-Austrag und des Mikrosilikas, unter Ausnutzung des Superweichers C-3 in der Anzahl von 0,8 bis zu 1,8 % von der Masse des Zements verwendet.

Tab 3

Nr.	Der Aufwand der Materialien, kg/m³						D, cm	γ_{fr}, kg/m³	Rzd, MPa	Po, %
	Z	P	V	N-W	MS	C-3				
1	390	1483	175	210	100	10	250-260	2,358	81,3	8,4
2	330	1583	175	183	87	11	250	2,358	80,2	8,1
3	305	1600	175	167	77	10	185-190	2,325	71,5	8,9

Die Analyse der Tabelle 3. führt vor, dass die Nutzung des komplexen Zusatzes zum Erhalten der Hochfest- feinkörnigen Betons von der Haltbarkeit von oben 70-80 MPa mit dem allgemeinen Umfang der Poren von 8,1 … 8,9 % beiträgt. So ist es für das Erhalten der Hochfest- feinkörnigen Gußbetons zweckmässig, kompositions- strickend zu verwenden, in dem das Verhältnis zwischen dem Zement und dem komplexen Zusatz nicht weniger als 1.8 wäre, und der Aufwand des Mikrosilikas würde nicht mehr 0,14 von der Masse des Mischbinders bilden.

Die Forschungen des Einflusses der ausgedehnten Zusätze auf die Haupteigenschaften des feinkörnigen Betons wurden auf den Betons der Klasse nach der Haltbarkeit von B60 mit der Beweglichkeit П5, entsprechend der Haltbarkeit bei der Kompression von 77,6 MPa erfüllt. Die Betonmischungen wurden mit der Wasserzementbeziehung von В/Ц=0,43 und bei W/W die Beziehung V/ (kV) = 0,38 hergestellt. Die bekommene Beweglichkeit des Mischbetons hat 26,5 cm der Konusausbreitung, die mittlere Dichte des frisch eingebrachten des Mischbetons 2155 kg/m3 gebildet. Für die Forschung der Eigenschaften des Betons wurden die Muster-Kuben vom Umfang 10x10x10 cm hergestellt. Die Deformationen des verhärtenden FKB klärten sich auf den Mustern von 4x4x16 cm auf dem Gerät ИЗВ(ISW)-1 bei der Feuchtigkeit der Umwelt 60-80 % und der Temperatur von 17-20ºC. Die Messungen wurden im Laufe von 50 Tagen bis zur Stabilisierung der Deformationen erzeugt.

Tab 4

Die Bestände von MU von FKB	Die Haltbarkeit, 28 sut, MPa		Koef. der zähflüssigen Zerstörung, Kf, $Mn/m^3/^2$
	Bei Kompression	Auf Zug	
Aufgrund von grundlegenden PZ*	40,4	3,85	2,23
Aufgrund von PZ + AA*	41,6	3,96	2,85
Aufgrund von PZ+AA + MS*	46,7	5,11	3,17
Aufgrund von PZ+AA+QZ*	53,1	6,18	3,64
Aufgrund von PZ+AA+MS+QZ	55,6	7,15	3,87

* - Die Anmerkung. PZ - grundlegende Portlandzement; AA - aktivierte Asche-Austrag; MS - Mikrosilika; QZ - Quellzusatz.

Die Analyse der Ergebnisse der experimentalen Forschungen, die in der Tabelle 4 vorgestellt sind, hat vorgeführt, dass den sorgfältigen Abgang für FKB mit QZ im Laufe der aktiven Erstarrung bis zu 7…14 Tagen gewährleistet. Mittels der Bildung der optimalen Kühlbedingungen ist es möglich, den Beton mit den hohen Kennziffern nach der Haltbarkeit, Rissesicherkeit, Wasser- und Gasdichtheit und der Haltbarkeit zu bekommen. Für die Realisierung aller potentiellen positiven Eigenschaften von FKB mit QZ ist es notwendig nicht nur das volle Zusammenbinden der Aluminate des Kalziums in den Zustand in der Periode, wenn sich die Struktur der Matrix in befindet visko-elastischen Zustand befindet und ist fähig, ohne Bildung der Risse deformiert zu werden, sondern auch, die Optimalen zu schaffen, es ist die hydrothermale Bedingungen von Erhärtung, ausschließend die Entwicklung des Gradienten der eigenen Anstrengungen nach dem Schnitt des sich verhärtenden Betons. Das heißt, bei der praktischen Anwendung der ausgedehnten Zemente und der Betons auf ihrer Grundlage muss man wegen, dass die Anfängerstufe der Erhärtung haben, ihre Struktur empfindlicher ist, die Ausnahme der Wasserverlusten und des sorgfältigen Abgangs nach dem Abschluss des Betonierens fordert. Andernfalls, das Risiko der Bildung der Risse nach der Oberfläche der Beton- und Stahlbetonkonstruktionen ist wesentlich höher, als bei der Anwendung der gewöhnlichen Bauzemente. Die feuchte Aufbewahrung und die pflegliche Behandlung den Abgang für Erhärtung der Expansivbetons muss man wie mindestens bis 7 Tage nach dem Abschluss des Betonierens, bis die Haltbarkeit der PZ-Matrix die Kennziffer erreicht, die für die Wahrnehmung der ausbreitenden Anstrengungen notwendig ist, der inneren bei der Entwicklung entstehenden Anstrengungen erreichen wird (Die Abb. 2) gewährleisten. Die zahlreichen Forschungen des Prozesses der Bildung der Struktur von FKB mit QZ haben bei der relativen Feuchtigkeit etwa 100 % oder bei der Aufbewahrung im Wasser vorgeführt, dass die Kinetik des Prozesses der Erweiterung, die Stufe der Hydratation der PZ-Matrix, die Anzahl des gebildeten Ettringites und die erreichbare Größe der Erweiterung für beide Fälle kommensurabel (die Abb. 3) sind .

Abb. 2. Der Einfluss der Bedingungen des Abgangs auf die Haltbarkeit und die Erweiterung des feinkörnigen Betons: 1-28 Tage im Wasser; 2 … 7 – in den luft-trockenen Bedingungen bei der Errungenschaft der Haltbarkeit in % von Marken- entsprechend 10 % (2); 20 % (3); 35 % (4); 50 % (5); 75 % (6); 100 % (7)

Es bedeutet, dass die Anzahl des Anmachwassers ausreichend für die volle Realisierung des Potentials der Erweiterung bei Erhärtung ist. Die Muster des Quellzementes, der sich im Wasser verhärtet, hatten nach der Oberfläche das genug dicke Netz der Risse mit der Breite des Öffnens bis zu 0,5 mm. Die Muster dieses Quellbetons bei der Aufbewahrung unter den Bedingungen 100 % der Relativfeuchtigkeit hingegen sogar bei der extreme hohen Größe der Erweiterung bis zu 10 % haben die Risse nicht, obwohl in ihre ganze Struktur genug locker mit der niedrigen Dichte und der Haltbarkeit ist.

Die Analyse der Lebensmittel der Hydratation der Muster, die sich bei verschiedenen Bedingungen verhärten hat vorgeführt, dass sich bei der Aufbewahrung der Muster von EZ im Wasser der feinkristalline faserige Ettringit mit dem Verhältnis von L/d =40...60 bildet. Bei der feuchten Aufbewahrung kristallisiert sich der Ettringit in der klassischen Form, in Form von verhältnismäßig der kurzen und dicken sechskantigen Nadeln mit L/d =15... 20. Solche wesentliche Unterschiede in der Morphologie des sich bildenden Ettringites können von verschiedenem Inhalt der Ionen in der Porenlösung und besonders von verschiedener Größe von pH in der reaktionären Umgebung erklärt sein. / 6 /

Bei die Aufbewahrung im Wasser, unter Einfluß des Gradienten der Konzentrationen, aus der Struktur des Zementsteines, der mit dem Wasser kontaktiert, wird das Kalkhydrat teilweise ausgewaschen, was zur Senkung der Konzentration von Ca - und vor allem OH-Ionen führt. Es wird von der Bildung des feinfasrigen Ettringites in den Verhältnis von L/d = 40 und mehr begleitet. Wie die durchgeführten Forschungen, den Ettringit mit solcher Morphologie vorgeführt haben, befindet sich bei der Aufbewahrung in den luft-trockenen Bedingungen (20°C, 65 % die relative Feuchtigkeit), im trasienten Zustand und ist es ins Monosulfat schnell rekristallisiert, was von der Senkung der Haltbarkeit des Zementsteines und des Betons begleitet wird.

Damit klärt sich die Bildung der Risse, bei der Aufbewahrung im Wasser der Betons auf den ausgedehnten Zementen mit dem großen Potential der Erweiterung bis zu 10 %, wenn die Kontaktschicht des ausgedehnten Zementsteines unter Einfluß des Kapillaransaugens, begleitet von der Entwicklung der eigenen Anstrengungen im querlaufenden Schnitt aufgelockert wurde. Außerdem löst sich Kalkhydrat auf und wird aus dem Porenraum ausgewaschen, die Größe von pH herabsetzend, ist eine Untersuchung was die Bildung des feinkristallinen faserigen Ettringites, was von der Abschwächung der Struktur des Zementsteines in der Kontaktzone begleitet wird. So wird bei der Aufbewahrung im Wasser, der sich entwickelnde Prozess der Erweiterung vom Auferlegen der ausbreitenden Anstrengung in Zusammenhang mit der Bildung des Ettringites mit Auflockerung, infolge des Kapillaranansaugens in der Zone des Kontaktes mit der Wasserumgebung begleitet.

Es führt zur Bildung der zusätzlichen Anstrengungen in den äusserlichen Schichten des Betons, gezeigt in der Bildung des dicken Netzes der Risse nach der Oberfläche. Es ist nötig zu bemerken, dass die Bildung der oberflächlichen Risse charakteristisch für die Fälle der Applikation der ausgedehnten Zemente mit dem extreme hohen Potential der Erweiterung bis zu 10 %. Jedoch ist der beschriebene Prozess der Besonderheiten der Bildung der Struktur des Zementsteines auf den ausgedehnten Zementen bei der Aufbewahrung im Wasser und für alle anderen ausgedehnten Zemente charakteristisch, EZ mit dem kleinen Potential der Erweiterung bis zu 1 %

aufnehmend. Aufgrund der obendargelegten kann man die folgenden wichtigen Schlussfolgerungen machen, die die Besonderheiten der Technologie der Betons auf erweiternden Zementen berücksichtigen: Für die Realisierung aller potentiellen Möglichkeiten der ausgedehnten Zemente und der Versorgung der vollen Entwicklung des Prozesses der Erweiterung fehlt die Notwendigkeit der Aufbewahrung im Wasser. Vollkommen ausreichend ist die Versorgung der Feuchtaufbewahrung, die den Verlust des Anmachwassers bis zu 14 Tagen ausschließt. Dadurch entwickelt sich bei der Hydratation der erwiternden Zemente frei von den Rissen die Struktur des Zementsteines, unabhängig von der Größe des Potentials der Erweiterung. Die Wasserlagerung ist nur beim bedeutenden Inhalt von QZ mehr als 15 %, das bedeutende Potential der Erweiterung und die obligatorische flache oder räumliche Beschränkung der Deformationen der Erweiterung zweckmässig.

Wie noch höher, im Betriebszustand der Baukonstruktionen entstehen aufgrund der ausgedehnten Zemente in der Luft nicht nur die physischen Veränderungen der Struktur des Betons wegen des Entstehens des Gradienten der Feuchtigkeit, sowie werden die Veränderungen der Lebensmittel der Hydratation unter Einfluß des Kohlensäuregases beobachtet, das sich in der Luft befindet. Dabei wird das Kalkhydrat unter Einfluß von CO2 ins Kalziumkarbonat umgewandelt werden, was zur Entwicklung von sogenannten Karbonatzusammenziehen führt, die es im allgemeinen Umfang der Schwindverformungen zu berücksichtigen nötig ist. Trotzdem der Anteil von Karbonatzusammenziehen 20 % vom allgemeinen Umfang des Ziehens nicht übertritt, für die ausgedehnten Betons, deren wichtiges Element der Struktur der Ettringit ist, leistet die Einwirkung des Kohlendioxids den bedeutenderen Einfluss. In Zusammenhang mit Uberkristallisation des Kalkhydrates und Bildung vpn Kalzit wird die Kennziffer von pH in der Porenlösung herabgesetzt, was von der Zerlegung des Ettringites um der Bildung von Monossulfat begleitet wird. / 3, 4/

Aufgrund der Analyse der Ergebnisse der experimentalen Forschungen ist es, bei der Erhöhung der Dauer des Abgangs mit 3 bis zu 7 Tagen bestimmt, die Tiefe von Karbonisation verringert sich von 8 bis zu 3 mm, und beim Abgang bis 14 Tagen14 übertritt sie 1,5 … 2 mm nicht. Dabei sinkt der Anteil der offenen Kapillarporen im allgemeinen Umfang des Porenraumes im Einklang von 36 % bis zu 12 % mit dem überwiegenden Inhalt der Poren von 10 mm bis zu 300 nm. So ist für die Versorgung der aufgegebenen Qualität der Betons auf den ausgedehnten Zementen, äußerst wichtig die Organisation von qualitativen nachfolgenden nach dem Abschluss des Betonierens.

Die Forschung der Haltbarkeit der montierbaren und einheitlichen beschützenden Stahlbetonkonstruktionen (Aussenwandplatten, die Konstruktionen von nicht abgeschirmten Stahlbetondächer), hergestellt aufgrund der Betons mit den ausgedehnten Zusätzen vorgeführt, die eine lange Zeit in verschiedenen Natur- und Klimaverhältnissen bewirtschaftet wurden, dass infolge der Entwicklung der Schwindverformungen, die Verluste der Größe der Selbstanstrengung von 55 % bei der Erhaltung der Projektfestigkeitskennziffern nicht übertreten. / / Dabei, das erhalten bleibende Niveau der Selbstanstrengung gewährleistete die Projektforderungen nach Rissesicherheit, und die Kennziffern nach der Haltbarkeit, der Wasserdichtigkeit und der Frostresistenz, waren wesentlich höher, als für die gewöhnlichen Betons auf der Grundlage von Portlandzement.

4. Zusammenfassung

Es steht fest, dass die Einleitung in den Bestand von grundlegenden Portlandzement die feinkörnige Mikrofüllmassen mit verschiedener hydraulischer Aktivität zulässt, den hochwertigen feinkörnigen Beton der Gußkonsistenz, der nach den Eigenschaften den selbstverdichteten Betonmischungen entspricht zu bekommen. Die Anwendung der komplexen mineralischen Füllmassen, die im Bestand den ausgedehnten Zusatz auf einer Aluminatsulfatbasis enthalten, lässt die feinkörnigen Betons mit der restlichen Erweiterung, verfügenden von der Haltbarkeit, Rissesicherheit und der Haltbarkeit zu bekommen. Für die Realisierung aller potentiellen Möglichkeiten der ausgedehnten Zemente ist es anstelle der Einhaltung in den Wasserbedingungen genug, die Ausschließung von Wasserverlusten bis 14 Tagen zu gewährleisten.

Literatur

[1] König, G., Holschermacher, K., Dehn, F.& *Selbstverdichtender Beton*. Bauwerk Verlag GmbH; Berlin 2001, 249 S.

[2] Okamura, H., Ozawa, K., Ouchi, M.& *Self-compacting concrete*. Structural Concrete 1, No.1, s.3-17, March 2000

[3] Mikhajlow V.V.; W; Litwer, S.L. (1985): *Die Technologie der anstrengenden Zemente und sich selbstanstrengenden Stahlbetonkonstruktionen*. - 183 S.; Moskau (Strojisdat)

[4] Chartschenko I. & Stark J. (1993): *Steuerung des Strukturbildungsprozesses bei Quellzementen sowie Betonen auf deren Basis*. - Wiss. Zeitschr. Hochsch. Arch. BauwesenWeimar, 39/3: 163-171; Weimar

[5] Wenchen Li, Mamadou Fall. *Sulphate effect on the early age strength and self-desiccation of cemented paste backfill*. Construction and Building Materials, Volume 106, 1 March 2016, Pages 296-304

[6] Sayed Horkoss, Gilles Escadeillas, Toufic Rizk, Roger Lteif. *The effect of the source of cement SO3 on the expansion of mortars*. Case Studies in Construction Materials, Volume 4, June 2016, Pages 62-72

[7] P. Carballosa, J.L. García Calvo, D. Revuelta, J.J. Sánchez, J.P. *Gutiérrez. Influence of cement and expansive additive types in the performance of self-stressing and self-compacting concretes for structural elements*. Construction and Building Materials, Volume 93, 15 September 2015, Pages 223-229

[8] Boxin Wang, Teng Man, Henan Jin. *Prediction of expansion behavior of self-stressing concrete by artificial neural networks and fuzzy inference systems*. Construction and Building Materials, Volume 84, 1 June 2015, Pages 184-191

[9] A.K. Djatlow, A.I.Chartschenko, M.I.Baschenow, I.Ja.Chartschenko "*Die feinkörnige selbstverdichtene Betons für den einheitlichen Hausbau aufgrund der Kompositionsbindmitteln*"//"Industrielle und bürgerliche Bau "PGS" - 2012; Nr. 11. - S. 54-56.

[10] A.I.Chartschenko, I.Ja.Chartschenko "*Der feinkörnige selbstverdichtete Beton aufgrund des abgeänderten Bandmitels für monolithischen Bauen*" / Internationale Konferenz «IBAUSIL» (Weimar, Deutschland) in 2012.

[11] A.K. Djatlow, A.I.Chartschenko, M.I.Baschenow, I.Ja.Chartschenko «*Kompositionsband Mitteln für der feinkörnigen selbstverdichteten Betons*»//Baumaterialien des XXI Jahrhunderts / Die Technologie der Betons. – 2013; Nr. 3. - S.40-43.

Ansprechpartner/ Autors:

Dr.-Ing. Igor Jakovlevich Chartschenko iharcenko@mail.ru
Moscow Build State University
Moscow
Yaroslavskoye shosse, 26
129337 Moscow

Dipl.-Ing. Dmitriy Aleksandrovich Bazhenov bajenov.da@gmail.com
Moscow Build State University
Moscow
Yaroslavskoye shosse, 26
129337 Moscow

Dr.-Ing. Aleksey Igorevich Chartschenko iharcenko@mail.ru
National Research
«InGeoStroy»
Yaroslavskoye shosse, 26
129337 Moscow

Dr.-Ing. Vladimir Ivanovich Rimshin igkk@mgsu.ru
Moscow Build State University
Moscow
Yaroslavskoye shosse, 26
129337 Moscow

Klein, N., Kränkel, T., Gehlen, C.

Prüfung von Waschbeton mit der Prüfanlage Wehner/Schulze

1. Einleitung

Die Griffigkeit einer Verkehrsfläche beschreibt das Reibverhalten zwischen deren Oberfläche und dem Reifen. Aufgrund der kontinuierlichen Belastung durch Verkehr sinkt diese im Laufe der Nutzungsdauer der Verkehrsfläche. Dies führt zu einer Verlängerungder Bremswege, was wiederum die Gefahr von Verkehrsunfällen erhöht. Eine dauerhaft hohe Griffigkeit der Verkehrsfläche ist somit eine Grundvoraussetzung für die Sicherheit im Straßenverkehr.

Um die Griffigkeitsentwicklung im Labor nachzustellen, wird für Asphaltstrecken das Prüfverfahren Wehner/Schulze (PWS) eingesetzt. Um sicher zu gehen, dass mit diesem Laborprüfverfahren auch die reale Griffigkeitsentwicklung auf der Verkehrsfläche abgebildet wird, wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl an Untersuchungen durchgeführt[1–5], um eine Korrelation der Untersuchungen mit In Situ Messungen (bspw. Seitenkraft-Messverfahren, RoadSTAR) zu ermitteln. Dabei wurde u. a. auch verschiedenen Einzeleinflüssen z. B. dem Einfluss von Gesteinsarten [6–8], mit und ohne Asphaltbinder sowie Gesteinsmischungen [9]auf die Griffigkeit nachgegangen.

Für Waschbetonfahrbahnen gibt es derzeit kein etabliertes Verfahren zur Bewertung der Griffigkeit zu unterschiedlichen Beanspruchungszeiten/-zuständen. Bisherige Untersuchungen zur Quantifizierung der Griffigkeitsentwicklung von Waschbetonfahrbahnen mit der PWS kamen zu teils widersprüchlichen Ergebnissen. So ergaben Untersuchungen von Kugler et al.[2], dass zur Simulation der real auftretenden Verkehrsbelastung die Polierbelastung der PWS, ausgehend vom normierten Prüfprozedere für Asphaltoberflächen signifikant reduziert werden muss. Die Reduktion der Polierbelastung wurde durch eine Reduktion der Feststoffkonzentration des Poliermittels während des Poliervorgangs in der PWS erreicht. Eigene Untersuchungen hingegen zeigen, dass selbst die, verglichen mit der Prüfung von Asphalt, unverändert intensive Polierbelastung für die Prüfung von Waschbeton nicht ausreichend ist. So konnten bei der in der Asphaltprüfung üblichen Polierbelastung kaum Veränderungen des Griffigkeitskennwertes μ_{PWS} festgestellt werden, wohingegen auf Praxisstrecken eine signifikante Verringerung der Griffigkeit der Waschbetonfahrbahn auftrat.

Um die langfristige Verkehrssicherheit der Verkehrsfläche und einen eventuell nötigen Instandsetzungszeitpunkt abschätzen zu können, wurde in dieser Versuchsreihe Waschbeton hinsichtlich seiner Griffigkeitsentwicklung intensiver untersucht, um das

Ziel einer realitätsnahen Prognose der Griffigkeit auf eine wissenschaftlich abgesicherte Grundlage stellen zu können.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Verwendete Materialien und Betonzusammensetzungen

Die Anpassung der PWSwurde anhand von fünf Waschbetonrezepturen mit gleicher Mörtelzusammensetzung sowie gleichem Mörtelvolumen und unterschiedlichem Grobkorn (Variation von Grobkorngenese und damit Polierwiderstand sowieVariation Größtkorn) untersucht. Die Zusammensetzung des Mörtels lässt sich Tabelle 1entnehmen.

Tabelle 1Zusammensetzung des Mörtels zur Herstellung der Waschbetone

Zementart	Zementgehalt	w/z-Wert	Mörtelvolumen	Angestrebter Luftporengehalt
[-]	[kg/m³]	[-]	[dm³/m³]	[Vol.-%]
CEM I 42,5 N	420	0,4	362	5,5 ± 0,5*

*eingestellt über LP-Bildner

Als grobe Gesteinskörnung kamen ein Basalt (B), ein Siltstein/Rhyolith (S) und ein Andesit (A) mit einer Korngröße von 2/8 sowie ein Alkalifeldspat-Rhyolith (R) mit einer Korngröße von 2/8 und 2/11, mit einer Spanne des Polierwerts (PSV) [10] von 50 bis 55, zum Einsatz. Hierdurch sollte sichergestellt werden, dass die Wirksamkeit der Anpassungen auch bei Gesteinen unterschiedlicher Eigenschaft nachgewiesen wird. Ergänzt wurden alle Gesteinskörnung durch einen Natursand der Korngröße 0/2. Die im Waschbeton verwendeten Sieblinien der Gesteinskörnungen sind in Abbildung 1dargestellt.

Abbildung 1 Sieblinien der verwendeten Gesteinskörnungen

2.2. Die Prüfanlage Wehner/Schulze

DerVersuchsablauf mit der PWS (siehe Abbildung 2) zur Bestimmung der Griffigkeitsentwicklung unter Wirkung einer Polierbelastung erfolgt dreistufig:

1. Messvorgang: Beim Messen der Griffigkeit wird ein Bremsvorgang von 100 km/h bis zum Stillstand bei einer konstanten Anpresskraft von 253 N simuliert. Hierzu wird ein Messkopf mit drei radial in einer Kreisbahn mit einem Durchmesser von 18 cm angeordneten Messgummis (L / B = 30,0 / 14,5 mm; 65 Shore A Härte) beschleunigt. Anschließend wird der Messkopf bei konstanter Wasserzufuhr von 20 l/min auf die zu prüfende Oberfläche abgesenkt. Zur Bewertung der Griffigkeit wird das Widerstandsmoment über die gesamte Bremsdauer aufgezeichnet. Üblicherweise wird als Griffigkeitskennwert der zu untersuchenden Oberfläche der Reibbeiwert μ_{PWS} bei einer Geschwindigkeit von 60 km/h quantifiziert.
2. Polieren: Das Polieren erfolgt über drei konische Gummirollen mit einer Shore A Härte von 65, die mit einer konstanten Umdrehungsfrequenz von 500 U/min (entspricht ca. 17 km/h), einer Anpresskraft von 392 N, bei zusätzlich konstantem Zufluss von 5,0 l/min eines Poliermittels über die Proben rotieren. Als Poliermittel wird ein Quarzmehl-Wasser-Gemisch (60g Quarzmehl pro 1l Wasser) eingesetzt.
3. Reinigung: Im Anschluss an das Polieren erfolgt die Reinigung der Proben von anhaftendem abgetragenen Material und Quarzmehlresten.

Abbildung 2 Prüfanlage Wehner/Schulze (PWS)

Prüfungen an Waschbetonproben mit diesem Vorgehen zeigten nur geringfügige Veränderungen in der Griffigkeit durch Polieren. Beispielhaft ist in Abbildung 3 der prozentuale Griffigkeitsverlust für eine Waschbetonprobe unter Verwendung der Gesteinskörnung R2/8 einer Asphaltprobe in Abhängigkeit der Polierbelastung gegenübergestellt. Diese sind auf 100% bei 30.000 Überrollungen festgelegt, da bis zu dieser Überrollungsanzahl die anfänglichen Schwankungen der μ_{PWS}-Werte aufgrund von beispielsweise herstellungsbedingten Rückständen von Zementstein an der Gesteinsoberfläche abgeschlossen sind. Um diese Ergebnisse einordnen zu können, wurden aus einem Autobahnabschnitt, der rund ein Jahr lang der Belastung durch Verkehr und Umwelt ausgesetzt war und der ebenfalls mit der Gesteinsart R 2/8 hergestellt wurde, Bohrkerne aus dem Standstreifen (Annahme Grundzustand ohne polierende Verkehrsbelastung) und der Rollspur des ersten Fahrstreifens gezogen.Es ergab sich ein Griffigkeitsverlust von 11,0%.

Abbildung 3 Veränderung des relativen Reibbeiwert in der Prüfanlage Wehner/Schulze auf Waschbeton und Asphalt

Zusätzlich zu der unzureichenden Polierleistung wurde festgestellt, dass es auf Waschbeton während des Messvorgangs zu einem erhöhten Verschleiß der Prüfgummiskam, wodurch es zu erhöhten Streuungen in den Messdaten kommt, was die Aussagekraft der Ergebnisse schmälert.

2.3. Anpassung der Prüfanlage Wehner/Schulze zur Prüfung von Waschbetonoberflächen

Um die PWS für Waschbeton anzupassen, wurde der Prüfaufbauschrittweise verändert. Zur Minderung des Prüfgummiverschleißes während der Griffigkeitsmessung wurden zwei Parameter variiert:

- Erhöhung Prüfgummihärte von 65 Shore A auf 85 Shore A
- Erhöhung Prüfgummifläche durch Einsatz von 6 statt der üblichen 3 Messgummis auf dem Messring (siehe Abbildung 4)

Abbildung 4 Anpassung des Messrings der PWS

Während der Einsatz härterer Prüfgummis einen gegenteiligen Effekt bewirkte und der Verschleiß deutlich verstärkt wurde, konnte durch die Erhöhung der Prüfgummifläche auf den doppelten Wert bei vergleichbaren Messwerten der Verschleiß drastisch reduziert werden.

Entscheidender für den Einsatz als Prognoseverfahren für Waschbetonoberflächen ist jedoch die Möglichkeit, die Proben realitätsnah belasten zu können. Hierbei wurden die Anpassungen auf solche beschränkt, die keinen Umbau der Maschine bedürfen. Diese waren:

- Erhöhung der Poliermittelkonzentration
- Erhöhung der Polierrollenhärte
- Verwendung eines alternativen Poliermittels

Als zielführend haben sich von diesen Möglichkeiten die Erhöhung der Polierrollenhärte in Kombination mit einem härteren Poliermittel bei volumetrisch gleicher Poliermittelkonzentration und gleicher Poliermittelfeinheit ergeben. Für die nachfolgend vorgestellten Ergebnisse wurde daher ein PWS-Aufbau entsprechend Tabelle 2verwendet.

Tabelle 2 Anpassungen der Prüfanlage Wehner/Schulze

	Ursprünglich	Angepasst
Prüfgummianzahl	3	6
Polierrollenhärte	65	85
Poliermittel	Quarzmehl	Siliciumcarbid

3. Ergebnisse

Die Simulation der Verkehrsbelastung mit der PWS ergibt mit den angepassten Prüfbedingungen bei Waschbetonproben mit Alkalifeldspat-Rhyolith R 2/8 einen deutlichen Abfall der Messwerte (siehe Abbildung 5), der, wie aus der Literatur bekannt [2, 5], einem logarithmischen Trend folgt. Auch in Hinblick auf den Praxisvergleich ist der Verlust von 11% der Griffigkeit nach 115.000 Überrollungen erreicht. Die Messung des Griffigkeitsverlaufs scheintsomit unter diesen Anpassungen der Prüfbedingungen möglich.

Abbildung 5 Vergleich von Waschbetonproben mit R 2/8 ohne (entsprechend Abbildung 3) und mit Anpassung der PWS

Betrachtet man die Griffigkeitsverläufein Abhängigkeit der Polierbelastung für die unterschiedlichen Gesteinsarten (Mittelwert aus je drei Proben)in Abbildung 6, so wird deutlich, dass der prozentuale Griffigkeitsverlust unabhängig von der Gesteinsart und Sieblinieein einer ähnlichen Größenordnung liegt.Die Untersuchungen lassen keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem am Gestein gemessenen Polierwiderstand(PSV) und den gemessenen Griffigkeitsverlusten der Waschbetonproben rel. $\mu_{PWS,30.000}$ feststellen (siehe Tabelle 3). Weitere Untersuchungen mit dem Ziel, die für den Griffigkeitsverlust maßgebenden Gesteinseigenschaften zu identifizieren, laufen.

Abbildung 6 Relativer Griffigkeitsverlust der untersuchten Gesteinskörnungen

Es zeigt sich somit, dass für die kurz- und mittelfristige Griffigkeit der Waschbetonoberfläche, die Ursprungsgriffigkeit, hier angenommen als Griffigkeit nach 30.000 Überrollungen (siehe Tabelle 3), maßgebend ist.Erst bei einer langanhaltenden Belastung werden die geringen Unterschiede in den Steigungen maßgebend für die Griffigkeit der Verkehrsfläche.

Tabelle 3 Ergebnisse der Polieruntersuchungen

	B	S	A	R	
Größtkorn [mm]	8	8	8	8	11
PSV	50	51	53	55	
Steigung der log. Trendlinie	-0,085	-0,081	-0,075	-0,084	-0,080
$\mu_{PWS,\ 30.000}$	0,369	0,369	0,416	0,374	0,388

Um zu überprüfen, ob die vorliegenden Trends zur Abschätzung des Griffigkeitsverhalten bei verlängerter Belastung geeignet sind und eine Vorhersage über das Langzeitverhalten der Waschbetonoberfläche zulassen, wurden Messungen des R 2/8 bis zu 560.000 Überrollungen fortgeführt. Es ergab sich, wie in Abbildung 7dargestellt, ein gemessener rel. μ_{PSV}-Wert von 75% gegenüber einem, anhand der Messdaten bis 180.000 Überrollungen prognostizierten Wert von 76%.Das zeigt, dass auch bei erweiterter Belastung die Griffigkeit im logarithmischen Maßstab verläuft und eine Prognose möglich ist.

Abbildung 7 Vergleich der Prognose des rel. μ_{PWS} mit gemessenen Werten

4. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die PWS so zu modifizieren, dass eine realitätsnahe Prüfung der Griffigkeitsentwicklung von Waschbetonoberflächenermöglicht wird. Hierzu wurden Modifikationen der Mess- und Poliervorrichtung der PWSauf ihre Tauglichkeit getestet. Mithilfe einiger Anpassungen konnte unter Einbezug verschiedener Testflächen (unterschiedliche Waschbetonoberflächen) die Wirksamkeit der Methode nachgewiesen werden.

In fortlaufenden Untersuchungen gilt es nun zu klären, welche Gesteinseigenschaften maßgeblich für den Grad des Griffigkeitsverlusts verantwortlich sind, um hierdurch Verkehrsflächen gezielt optimieren zu können.

Um das Prognoseverfahren praktisch anwenden zu können, sind jedoch weitere Untersuchungen zur Bewertung der Griffigkeit nötig, um kritische Grenzwerte für das Bremsverhalten zu bestimmen. Des Weiteren sind Untersuchungen zur Übertragbarkeit des Griffigkeitsverhaltens vom Labor auf Praxisstrecken nötig, um eine Korrelation der Laborüberrollungen mit der Belastung der Realstrecken zu prüfen.

Danksagung

Diese Arbeit ist Teil des Forschungsprojekt FE 08.0230/2013 im Auftrag der Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt) und finanziert durch das Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur (BMVI).

Ansprechpartner:

Nicolai Klein, M.Sc. nicolai.klein@tum.de
Technische Universität München
Baumbachstraße 7
81245 München

Literatur

1. Do M-T, Tang Z, Kane M et al. (2007) Pavement polishing—Development of a dedicated laboratory test and its correlation with road results. Wear 263(1-6): 36–42. doi: 10.1016/j.wear.2006.12.086
2. Kugler H, Hofko B, Spielhofer R (2015) Prognose der Griffigkeit von Fahrbahnoberflächen - Entwicklung eines Labor-Verfahrens PROGRIP. Schlussbericht
3. Huschek S (2004) Polierwiderstand und Griffigkeit - Langzeiterfahrungen. Straße + Autobahn 55(9): 492–498
4. Wörner T, Böhnisch S (2002) Untersuchungen zur Qualifizierung von Geräten zur Prognose von Griffigkeitskennwerten. - Vorversuche. Schlussbericht F5013, Technische Universität München
5. Wenzl P, Bösel P (2008) Bewertungshintergrund für Verfahren zur Griffigkeitsprognose
6. Kane M, Artamendi I, Scarpas T (2013) Long-term skid resistance of asphalt surfacings. Correlation between Wehner–Schulze friction values and the mineralogical composition of the aggregates. Wear 303(1-2): 235–243. doi: 10.1016/j.wear.2013.03.022
7. Wang D, Chen X, Xie X et al. (2015) A study of the laboratory polishing behavior of granite as road surfacing aggregate. Construction and Building Materials 89: 25–35. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.04.032
8. Patzak Th., Wörner Th., Westiner E. Der Einfluss der feinen Gesteinskörnungen auf das Griffigkeitsverhalten von Asphaltdeckschichten
9. Senga Y, Dony A, Colin J et al. (2013) Study of the skid resistance of blends of coarse aggregates with different polish resistances. Construction and Building Materials 48: 901–907. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.07.040
10. (2009) DIN EN 1097-8 Prüfverfahren für mechanische und physikalische Eigenschaften von Gesteinskörnungen – Teil 8: Bestimmung des Polierwertes

Lindner, M., Vanselow, K., Gelbrich, S., Kroll, L.

Stahlfreie Betonfertigteile mit gekrümmter und linearer faserbasierter Stabbewehrung

Abstract

Faser-Kunststoff-Verbunde (FKV) eröffnen interessante Bewehrungsalternativen zur Verstärkung von Betonbauteilen. Zur Erweiterung des Anwendungsspektrums von Bewehrungselementen in Faserverbund-Bauweise wurde eine neuartige stahlfreie Bügelbewehrung mit reduzierten Krümmungsradien entwickelt. In umfassenden Untersuchungen, basierend auf international anerkannten Prüfmethoden, konnte ein FKV-Bügelsystem entwickelt und umgesetzt werden, was sich durch die Stahlfreiheit und verbesserte der Tragfähigkeit auszeichnet. Anhand von praxisnahen FKV-bewehrten Betonfertigteilen aus dem Bereich des schienengebundenen Verkehrswegebaus sind sowohl ein hohes Leichtbaupotenzial als auch eine Steigerung der Ressourceneffizienz nachgewiesen werden.

1 Einleitung

Im Bausektor werden beispielsweise im Verkehrsflächen- und Gewässerbau derzeit Betonelemente in stahlbewehrter massiver Ausführung eingesetzt. Zur Gewährleistung der Lastableitung, des Korrosionsschutzes sowie der Anforderungen hinsichtlich der Begehung und Befahrung ergeben sich für herkömmliche Betonfertigteile hohe Wandstärken, die beispielsweise für Abdeckplatten bis zu 35 cm betragen. Damit verbunden ist eine erhebliche Erhöhung des Gewichtes derartiger Bauteile [1]. Insbesondere beim Transport der Fertigbauteile zum Einsatzort sowie bei Montage und Einbau wirkt sich dieses hohe Gewicht nachteilig aus. Des Weiteren beeinflussen die stahlbewehrten Elemente elektrische und magnetische Felder, sodass bei schienengebundenen Verkehrsflächenanlagen aufwendige Vorkehrungen hinsichtlich Abschirmungen erforderlich sind.

Explizit im Bereich der internen Betonbewehrung gelten zunehmend Komponenten aus Faser-Kunststoff-Verbunde (FKV) als wichtige Alternative zu stahlbasierten Betonbewehrungselementen. FKV bestehen in der Regel aus einer Kunststoffmatrix mit integrierten Fasern zur Erhöhung der Zugfestigkeit. Zur Umsetzung hoher spezifischer Festigkeiten und Steifigkeiten ist die Auswahl geeigneter Fasermaterialien von entscheidender Bedeutung. Nach dem aktuellen Stand der Forschungen werden vorrangig FKV-Bewehrungen in geradliniger Form, durch Pultrusion in Kombination mit duromeren Polymersystemen und Glas-, Basalt- und Kohlenstofffasern (GFK, BFK, CFK), hergestellt. Die duromeren Matrixsysteme können nach ihrer Erhärtung durch die starke Vernetzung der Polymerketten nicht mehr verformt werden. Ein nachträgliches Biegen der Bewehrung, etwa unter Energiezufuhr, ist damit ausgeschlossen.

Die FKV-Bewehrungen in Bügelform grenzen sich von geradlinigen Stäben aufgrund der anderen Formgebung klar in ihren Eigenschaften ab. Gekrümmte FKV-Bewehrungen zeigen im Vergleich zu geradlinigen Profilen eine deutlich andere Faserarchitektur und Oberflächenprofilierung auf, woraus signifikant reduzierte Bauteileigenschaften resultieren. Verfahrensbedingt sind die individuellen Krümmungsradien der FKV-Bewehrungsbügel (d_{br}) minimal auf den 7-fachen

Stabdurchmesser (d_{br} ≥7d_s) beschränkt, was die Anwendungsvielfalt sehr stark begrenzt und die Etablierung auf dem Markt erschwert (siehe Abb. 1) [2].

FKV-Bügel mit großem Biegerollendurchmesser

- Keine belastungsgerechte Faserarchitektur
- Ungenügender Bewehrungsanteil an Bauteilecken (X)

Hochbelastbarer FKV-Bügel mit spezieller Faserarchitektur für geringe Krümmungsradien

FKV-Bewehrungsbügel mit reduzierten Krümmungsradien

- Belastungsgerechte Faserarchitektur
- Erhöhung Bewehrungsanteil an Bauteilecken (X_1)
- Reduzierung der Wandstärke (s_1)

Abb. 1: Übersicht zu Stand der Technik und Zielstellung

Im Rahmen der Forschungsarbeit wurden neue FKV-Bügelbewehrungen mit reduzierten Krümmungsradien entwickelt und gezielt für eine Erweiterung des Einsatzspektrums hinsichtlich des Ingenieur- und Tiefbau optimiert. Dabei kamen erweiterte Berechnungsmethoden zur Anwendung und der Nachweis der Wirksamkeit anhand von international anerkannten Prüfmethoden wurde erbracht. Die entwickelten FKV-Bügelbewehrungen sowie die Anpassung der Bemessungsmethoden tragen zur wirtschaftlichen Herstellung von dünnwandigen, nicht elektromagnetisch leitfähigen, hochbelastbaren und dauerhaften Leichtbaustrukturen mittels mineralisch gebundener Matrizes bei.

2 Versuchsdurchführung

2.1 Ausgangsmaterialien

Basis der Untersuchung bildeten die markterhältlichen FKV-Bewehrungsbügel, die als Vergleich zu den entwickelten hochbelastbaren FKV-Bewehrungsbügeln mit geringen Krümmungsradien dienten. Nachteilig an derartigen verfügbaren Bügeln sind die geringen übertragbaren Lasten aufgrund der Faserschädigungen der unidirektionalen Fasern in den Randbereichen (innerer Krümmungszone) sowie die vergleichsweise höheren Krümmungsradien. Die Versuchsreihen umfassten zwei verschiedene gekrümmte Bewehrungsprofile aus FKV. Die untersuchten FKV-Bewehrungsbügel grenzen sich in der geometrischen Gestaltung der Profilierung, dem erreichbaren Krümmungsradius, dem maximalen Faservolumengehalt und der Herstellungstechnologie voneinander ab (Abb. 2).

Abb. 1: Vorhandene FKV Bügel (links: GFRP cladding tube, rechts: GFRP winding)

Der Hersteller der Bügelvariante 1 (Schöck Bauteile GmbH) verwendet eine Fertigungstechnologie, bei welcher die durch ein gewelltes Kunststoff-Hüllrohr gezogenen getränkten Faserbündel gebogen und anschließend ausgehärtet werden (GFRP cladding tube, [3]). Die durch dieses Verfahren entstandenen individuellen Krümmungsradien der FKV-Stäbe sind jedoch minimal auf einen 7-fachen Wert des Stabdurchmessers beschränkt (d_{br} ≥7ds, [4]). Eine andere Technologie wird in der zweiten Variante von einem weiteren Produzenten (FiReP Rebar Technology GmbH) umgesetzt. Hier erfolgt die Formgebung durch Umschlingen eines harzgetränkten Faserbündels über Umlenkrollen (GFRP winding, [5]). Der geringste Biegerollendurchmesser beträgt $d_{br} \geq 8d_s$ [6].

2.2 FKV-Bewehrungsbügel mit strukturierter Faserarchitektur

Basierend auf theoretisch und numerisch gestützten Modellen wurde zur Umsetzung der Zielstellung eine kreisrunde basaltfaserbasierende Architektur so ausgelegt, dass sich abwechselnd die innen- und außenliegenden Fasern im Krümmungsbereich befinden (Abb. 3, links).

Abb. 3: Erstellung basaltfaserbasierter Bewehrungsbügel (links: Prinzip Faserlage, mitte: Flechtprozess, rechts: Formgebung)

Durch diese Art der Faseranordnung ist theoretisch eine konstant anliegende Faserspannung im Profilquerschnitt gegeben, sodass beispielsweise eine Verwerfung bzw. eine Faltenbildung der Faserlagen im inneren Krümmungsbereich vermieden und ein deutlich kleinerer Biegeradius $d_{br} \leq 7d_s$ umgesetzt wird. Diese Entwicklung basiert auf komplexen Harztränkungs- und Umschlingungsversuchen, mit dem Ziel einen Zwirn zu generieren, der mit ausreichend guten Kapillareffekten für die Harztränkung bei gleichzeitig hoher Deformationsbeständigkeit während der Fadenumlenkung für den Flechtprozess ausgestattet ist. Im Flechtprozess werden die Zwirne in definierte Position gefügt.
Die mechanischen Eigenschaften von Basaltfasern sind im Vergleich zu Glasfasern bzgl. E-Modul und Zugfestigkeit höher [7, 8], daher wurde für die Versuche

Basaltfaserrovings ausgewählt. Zur Verringerung der Fibrillierung musste die Faserschlichte neu ausgelegt werden, die der hohen Belastung während des textilen Verarbeitungsprozesses standhält. In der Abb. 3 sind die Herstellungsprozesse der Zwirnherstellung und der Halbzeugfertigung (mitte) dargestellt. Nach dem anschließenden Harztränkungs- und Formgebungsprozess (Matrix Epoxidharz; Abb. 3 rechts) mittels einer eigens entwickelten Vorrichtung zur Bügelherstellung folgte die Prüfung zur Qualitätssicherung der FKV Bügel (Bezeichnung: BFRP stirrup).

2.3 Methodik zur Charakterisierung FKV-Bewehrungselemente

Zur Beurteilung der mechanischen Eigenschaften der FVK-Profile stellt der Faservolumengehalt (FVG) einen wichtigen Kennwert dar und ist Berechnungsgrundlage für die Dimensionierung der Betonelemente. Die Ermittlung des FVG erfolgte zuverlässig mit der Methode der Veraschung mit sauerstoffreduzierter Atmosphäre. Hierfür wurden abgewogene Probekörper einem Temperaturbereich (500°C bei CFK und 625°C bei GFK/BFK) ausgesetzt, innerhalb dessen eine pyrolytische Zersetzung der Kunststoffmatrix stattfindet. Der resultierende Rückstand und die nicht zersetzten Fasern wurden mittels einer hochpräzisen Waage bestimmt. Das Verhältnis der Masse der Verstärkungsfasern (Rückstand) zur Gesamtmasse des faserverstärkten Materials bildet den Fasermassenanteil, der unter Berücksichtigung der verschiedenen Dichten der Verbundkomponenten in den Faservolumenanteil umgerechnet wird [9]. Für die Beurteilung der FKV-Bewehrungsstäbe bezüglich der Faserimprägnierung mit dem Matrixsystem sowie zur Darstellung des Faserverlaufes wurde zusätzlich für jedes Profil ein Schliffbild mit einem hochauflösenden Lichtmikroskop erstellt.
Zur Ermittlung des Elastizitätsmoduls und der Zugfestigkeit des Faserverbundwerkstoffes wurde ein Zugversuch durchgeführt (Prüfgeschwindigkeit 3 mm/min). Für die Gewährleistung reproduzierbarer Messergebnisse, wurden an den Einspannstellen des Probekörpers Hülsen angebracht. Diese Hülsen verhindern eine Faserschädigung durch das Festspannen an der Zugprüfmaschine und dienen der gleichmäßigen Krafteinleitung in die Zugprobe bis zum Probenbruch.
Im Allgemeinen weisen gekrümmte FKV-Bügelbügelbewehrungen im Vergleich zu geraden Profilen signifikant geringere Zugfestigkeiten auf. Die Zugfestigkeiten sind stark vom Krümmungsradius (Biegerollendurchmesser d_{br}) abhängig, da im FKV-bewehrten Betonbauteil die Bügelbewehrung an ihren Umlenkstellen Querkraftpressungen durch die Betonmatrix erfährt. Zur Bestimmung der Bügelzugfestigkeit gemäß der Richtlinie des American Concrete Institute (ACI) ist in der Abb. 4 das Verfahren schematisch dargestellt [10, 11].

Abb. 4: Bestimmung Bügelzugfestigkeit nach ACI Committee 440 Methode B5 (links: Schema, rechts: Druck-Mess-Einheit)

Für die Versuchsdurchführung werden die Bügelenden in zwei Betonquader eingebettet. Die definierten Zugkräfte mit einer hydraulisch betriebenen Traverse eingeleitet. Zur Minimierung des ungewollten Einflusses der Querpressung auf den Bewehrungsbügel wird durch Hülsen eine definierte Verbundlänge festgelegt. Somit kann die örtliche Verteilung der Verbundspannung entlang der Verbundlänge in etwa konstant angenommen werden. Der Versuch endet mit dem Eintreten des Kraftabfalls als Versagenskriterium im Krümmungsbereich des Bügels.
Im Rahmen der Versuchsauswertung zur Ermittlung der Bügelzugfestigkeit wurde festgestellt, dass die Bügelproben infolge einer kombinierten Scher-Zugbeanspruchung versagten. Auch in der Praxis kann nicht ausgeschlossen werden, dass im Bereich von Rissen eines Betonbauteils eine Scherbeanspruchung der FVK-Bewehrung entstehen kann, explizit dann, wenn eine gegenseitige Verschiebung durch ungünstige Belastungen vorliegt. Zur Ermittlung der Scherfestigkeit wurde eine Vorrichtung nach den Richtlinien des ACI [10] erstellt, die zudem verschiedene Rissbreiten durch einstellbare Schneidspalte nachstellt (Abb. 5).

Abb. 5: Bestimmung Scherfestigkeit nach ACI Committee 440 Methode B4 (links: Schema, mitte: Vorrichtung, rechts: Probe nach Prüfung)

Die Zugspannungskomponente wurde in diesem Scherversuch jedoch nicht erfasst. Zur Durchführung des Scherversuches wird der FKV-Probestab in das Prisma der Matrize gelegt und mittels des Niederhalters fixiert.
Die komplette Schneidvorrichtung wird in einer Zug-Druckprüfmaschine eingespannt, um Kraft-Weg-Kurven zu ermitteln. Gemäß den Richtlinien des ACI wurde der Schneidspalt (u) auf 0,1 mm eingestellt und die Messung bis zum Bruch der Probe als Abbruchkriterium durchgeführt [11]. Der Versuch endet mit dem Eintreten des Kraftabfalls als Versagenskriterium.

3 Ergebnisse und Diskussion

Durch die thermogravimetrischen Untersuchungen konnte verifiziert werden, dass alle Proben der entwickelten und im Labor händisch hergestellten Charge BRFP stirrup einen sehr hohen Faservolumengehalt von über 55 Vol.-% aufweisen. Der bestimmte Faservolumengehalt der Proben GFRP winding war mit dem der basaltfaserbasierten Proben identisch. Dagegen zeigten die Bügel GFRP cladding tube mit 37 Vol.-% einen signifikanten geringeren Wert. Die ermittelte Scherfestigkeit der Probencharge mit gesteckten Faserlagen in „GFRP cladding tube“ (τ = 224 MPa) und der mit einer Winkelabweichung „GFRP winding“ (τ = 214 MPa) einer Matrix aus Vinylesterharz lagen im gleichen Wertebereich. Dagegen wurde bei den Probenchargen, die mit Epoxidharz für Handlaminate hergestellt wurden, eine geringere Scherfestigkeit festgestellt (BFRP stirrup τ = 160 MPa). Somit konnte belegt werden, dass das Scherverhalten maßgeblich von der Harzmatrix des Prüfkörpers abhängig ist.

Zur Bemessung wichtige Kennwerte der FKV-Bewehrungsstäbe ist die Zugfestigkeit und der E-Modul. In der nach folgenden Abbildung 6 (links) sind zusammenfassend die gemittelten Werte aus dem einaxialen Zugversuch dargestellt. Zur Beurteilung der Eignung als Bewehrungsbügel sind die ermittelten Werte aus der Bügelzug-festigkeitsprüfung in Abb. 6 (rechts) dargestellt.

Zugfestigkeit

Spannung [MPa]

800
600
400
200
0

0 0,5 1,0 1,5 2,0 2,5

Dehnung [%]

Bügelzugfestigkeit

Spannung [MPa]

800
600
400
200
0

0 0,5 1,0 1,5 2,0 2,5

Dehnung [%]

GFRP cladding tube GFRP winding BFRP stirrup

Abb. 6: Spannung-Dehnungs-Diagramm Zugversuch FKV Bewehrungsstäbe

Im direkten Vergleich zwischen „GFRP winding“ (E-Modul 26,3 GPa; σ = 573 MPa) und „BFRP stirrup“ (E-Modul 30 GPa; σ = 634 MPa) konnte gezeigt werden, dass definiert strukturierte Faserlagen aus Basalt bei gleichem Faservolumengehalt (ca. 55 Vol.-%) zur höheren Zugfestigkeit und höherem E-Modul führt. Die gestrecketen Fasern bei der Winkelabweichungen in der Faserlage einen signifikant höheren Anstieg (E-Modul 42 GPa) bei vergleichbarer Zugfestigkeit (σ = 671 MPa) der entwickten basaltfaser basierten Bewehrungsbügel. Die Bügelzugfestigkeit (f_{ub}) der Proben „BFRP stirrup“ lag bei ca. 725 MPa (Radius von 4 d_s; Konventionelle FKV-Bügel bis f_{ub} = 675 MPa) mit deutlich geringerem Krümmungsradius. Des Weiteren konnte der Biegerollendurchmesser halbiert (von 7 d_s bis zu 4 d_s, Abb. 7 und Abb. 8) werden.

Abb. 7: BFK Bewehrungskorb

x
x
7ds
4ds
ds
y
y1

Abb. 8: Vergleich der Krümmungsradien

Auf Basis der erfolgreichen Untersuchungen im Labormaßstab folgte der Bau von Referenzobjekten für praxistaugliche Beurteilungen. Hierbei wurde als Referenzobjekt ein Winkelstützelement (WStE) für schienengebundene Verkehrsflächenbauten mit der neuartigen BFK-Stabbewehrung erstellt (Abb. 9).

Herkömmliches Stahlbewehrte Betonelement | **Bewehrungskorb mit BFRP stirrup** | **Neuartig bewehrtes Betonelement**

Volumen- und Masseeinsparung ca. 52 % + Elektromagnetischer Isolator

Abb. 9: Erstellung Referenz (links: WStE-Stahlbewehrung, mitte: FKV-Bewehrungskorb, WStE-FVK-Bewehrung)

Zusammenfassend kann aufgezeigt werden, dass das neuentwickelte WStE aufgrund der speziellen Anordnung der Basaltfaserstabumlenkung eine deutlich filigranere Bauteilstruktur erfährt bei gleichen Tragfähigkeitseigenschaften. Somit können die vertikale und horizontale Spiegelfläche aufgrund der geringen Betonüberdeckung auf eine maximale Dicke von d = 35 mm in Abhängigkeit des Größtkorns in der Betonmatrix reduziert werden. Im Vergleich zu konventionellen WStE mit gleichen Grundabmessungen ergibt sich eine Volumen- und Masseersparnis von etwa 52%.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit konnte gezeigt werden, dass die neu-entwickelten Bewehrungsbügel aus basaltfaserverstärkten Kunststoffen mit geringen Krümmungsradien im Vergleich zu den bisherigen FKV-Bügeln nach dem Stand der Technik sehr viel Potential haben. Dies betrifft insbesondere die Reduzierung der Krümmungsradien, bei gleichzeitiger signifikanter Erhöhung der Bügelzugfestigkeit als auch der Erhöhung von Dauerhaftigkeitseigenschaften, die mit einer Verbesserung der Kosten- und Ressourceneffizienz für Betonfertigteile einhergehen.
Ein weiterer Vorteil der basaltfaserbasierten Bewehrungsbügel besteht darin, dass neben der hohen Korrosionsbeständigkeit, keine elektrische Leitfähigkeit besteht. Besonders für Verkehrsbereiche mit Induktionsschleifen ist diese Art der Bewehrung interessant, damit eine Streustrombildung komplett ausgeschlossen werden kann. Praxisnahe Versuche haben auch hier dieses Potential eindrucksvoll bestätigt.
In umfassenden Untersuchungen, basierend auf international anerkannten Prüfmethoden des American Concrete Institute (ACI), konnte eine Verbesserung der Tragfähigkeit nachgewiesen und durch praxisnahe Tests verifiziert werden. Am Beispiel des Winkelstützelementes wird wirkungsvoll das hohe Leichtbaupotential und die damit einhergehende Ressourceneffizienz demonstriert.

Literatur

[1] Horlacher, H.-B.; Helbis, U.: Rohrleitungen 1: 2. Auflage: Springer Berlin Heidelberg: 2016: ISBN 978-3-642-39782-0: S.: 362.

[2] Kurth, M.: Zum Querkrafttragverhalten von Betonbauteilen mit Faserverbundkunststoff-Bewehrung. RWTH Aachen, Lehrstuhl und Institut für Massivbau, Dissertation 2012.

[3] N. N.: DE 10213153 A1: Schöck Entwicklungsgesellschaft GmbH: 2003.

[4] Schöck Bauteile GmbH: Produktdatenblatt ComBAR® Bügel; https://www.schoeck.de/view/4442/Technische_Information_Schoeck_Combar_%5B4442%5D.pdf: (03.04.2017).

[5] Tsukamoto, K.: WO2014/032846A1: FIREP Rebar Technology GmbH: 2014.

[6] Halfen GmbH: Halfen HFR Fibre Reinforcement with FiReP rebar - Technical Product Information: http://zbk-k.com/goodfile/55.pdf: (03.04.2017).

[7] Lindner, M; Gelbrich, S.; Kroll, L.: Basaltfasern im Bauwesen, Cluster-Treff /Basaltfaser-Forum, Spalt, 2014.

[8] Cherif, Ch.: Textile Werkstoffe für den Leichtbau: Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 2011: ISBN 978-3-642-17991-4: S.: 69-92.

[9] Schürmann, H.: Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden: 2 Auflage: Springer Verlag; Berlin: 2007: ISBN 978-3-540-72189-5: S.: 163.

[10] ACI 440.3R-04: Guide Test Methods for Fiber-Reinforced Polymers (FRPs) for Reinforcing or Strengthening Concrete Structures. American Concrete Institute, Farmington Hills: Michigan, USA: 2004.

[11] Papailiou, K.: Die Seilbiegung mit einer durch die innere Reibung, die Zugkraft und die Seilkrümmung veränderlichen Biegesteifigkeit: Eidgenössische Technische Hochschule Zürich: Dissertation 1995.

Ansprechpartner

Dipl.-Ing. Marco Lindner marco.lindner@mb.tu-chemnitz.de
Dipl.-Ing. Konrad Vanselow konrad.vanselow@mb.tu-chemnitz.de
PD Dr.-Ing. habil. Sandra Gelbrich
Technische Universität Chemnitz
Professur Strukturleichtbau und Kunststoffverarbeitung
Reichenhainer Straße 31/33
09126 Chemnitz

Autor/ author Schäffel, P.

Neue Ansätze zur Vermeidung einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) in Beton für Fahrbahndecken

1. EINLEITUNG

Gemäß Allgemeinem Rundschreiben des Bundesministeriums für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung ARS 04/2013 muss entweder die Alkaliunempfindlichkeit einer Gesteinskörnung in einer WS-Grundprüfung, oder ein ausreichender Widerstand einer Betonzusammensetzung für Betonfahrbahndecken der Feuchtigkeitsklasse WS gegenüber einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion in einem AKR-Performance-Test nachgewiesen werden. Für Schnellbeton für die Bauliche Erhaltung von Betonfahrbahnen TL BEB-StB in Verbindung mit den Technischen Lieferbedingungen für Baustoffe und Baustoffgemische für Betonfahrbahnen TL Beton-StB wird zwischen verschieden Arten von Betonen mit schneller Festigkeitsentwicklung unterschieden. Beispielsweise muss ein schnellerhärtender Reparaturbeton eine Frühfestigkeit von mehr als 15 MPa nach 5 Stunden aufweisen. Für Schnellbetone gemäß TL BEB-StB dürfen Zemente gemäß DIN EN 197-1 oder Spezialzemente mit einer allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassung (abZ) verwendet werden. Zur Vermeidung einer schädigenden AKR darf der Alkaligehalt Zements einen Na_2O-Äquivalent 0,80 M.-% nicht überschreiten. Im Zusammenhang mit TL Beton-StB darf der Zementgehalt nicht größer als 360 kg/m³ sein. Die Gesteinskörnung muss die Anforderungen der TL Beton-StB in Verbindung mit dem Allgemeinen Rundschreiben ARS 04/2013 erfüllen.

Der in dem Untersuchungsprogramm untersuchte Schnellbeton SB20 wurde entwickelt, um bereits im Alter von 2 Stunden eine Festigkeit von 20 MPa aufzuweisen. Damit soll eine möglichst frühzeitige Verkehrsfreigabe bei Reparaturmaßnahmen von Betonfahrbahndecken und Flugverkehrsflächen ermöglicht werden. Um diese hohen Frühfestigkeiten zu erreichen, wurden ein Spezialzement-Gemisch mit allgemeiner bauaufsichtlicher Zulassung mit einem Alkaligehalt von Na_2O-Äquivalent ≥ 0,80 M.-% verwendet, dass zu mehr als 360 kg/m³ im Beton enthalten war. Die verwendete Gesteinskörnung wies eine WS-Grundprüfung gemäß ARS 04/2013 auf. Die deskriptiven Anforderungen zur Vermeidung einer schädigenden AKR der TL BEB-StB wurden somit nicht umfänglich erfüllt. Vor diesem Hintergrund wurde der Einfluss eines speziell entwickelten Betonzusatzmittel-Zusatzmittels auf den Widerstand von Schnellbeton SB20 gegenüber einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion mit dem 60 °C-Betonversuch mit Alkalizufuhr von außen [1] untersucht. Darüber hinaus wurde an einem Oberbeton 0/8 für Fahrbahndecken der Widerstand gegenüber AKR mit dem 60 °C-Betonversuch mit Alkalizufuhr von außen untersucht. Hierbei wurden auf der Widerstandsseite der Betonzusammensetzung sehr ungünstige Bedingungen gewählt, indem eine alkaliempfindliche Grauwacke (Alkaliempfindlichkeitsklasse E III-S) und AKR-Prüfzement mit einem Na_2O Äquivalent = 1.13 M.-% und einem Gehalt von 430 kg/m³ verwendet wurden. Damit sollte die Wirkungsweise des Zusatzmittels in Oberbeton 0/8 im Hinblick auf den AKR-Widerstand in der Feuchtigkeitsklasse WS überprüft werden. Es werden weiterhin Ergebnisse zum Frost-Tausalz-Widerstand vorgestellt.

2. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Die im folgenden vorgestellten Untersuchungen wurden bis auf die Druckfestigkeiten im Alter von 2 Stunden im Auftrag durch ein akkreditiertes Prüfinstitut durchgeführt. Dies schloss sowohl die Prüfungen selbst als auch die Herstellung der Betone ein.

2.1. Betonzusammensetzungen

Die Zusammensetzung der zwei untersuchten Rezepturen des Schnellbetons SB20 sind in Tab. 1 dargestellt. Die beiden Betone unterscheiden sich lediglich in der Zusammensetzung der Basismischung SB20, die ein Gemisch aus Spezialzementen, feiner Gesteinskörnung sowie Betonzusatzmitteln darstellt. Die Basismischung SB20-o enthält kein Zusatzmittel, die Basismischung SB20-m enthält das Zusatzmittel in einer Dosierung von 2,0 M.-% v. z.

Tab. 1:
Betonzusammensetzung SB20-o ohne Zusatzmittel und SB20-m mit Zusatzmittel

Ausgangsstoff	**Masse in M.-%**	
Basismischung SB20-o	23,7	
Basismischung SB20-m		24,2
Sand 0 - 4,0 mm	32,9	32,3
Splitt 5,0 - 8,0 mm	13,4	13,5
Splitt 8,0 - 11,0 mm	15,0	15,0
Splitt 11,0 - 16,0 mm	15,0	15,0
Summe	**100,0**	**100,0**
Wasser	8,05	

Tab. 2 enthält die Zusammensetzung der untersuchten Betonzusammensetzungen für Fahrbahndecken mit alkaliempfindlicher Grauwacke als grobe Gesteinskörnung und AKR-Prüfzement.

Tab. 2:
Oberbetonzusammensetzung 0/8-o ohne Zusatzmittel und 0/8-m mit Zusatzmittel

	Oberbeton 0/8-o	Oberbeton 0/8-m
Zement	430 kg/m³ CEM I 32,5 R (AKR-Prüfzement 04/2016)	
Na_2O-Äquivalent	1,13 M.-%	
Wasser	193,5 kg/m³	
Wasserzementwert	0,45	
Luftgehalt	(6,0 ± 0,5) Vol.-%	
Zusatzmittel	-	2,0 M.-% v. z
Gesteinskörnung 0/2 mm	30 Vol.-% WS-Prüfsand	
Gesteinskörnung 2/5 mm	35 Vol.-% alkaliempfindliche Grauwacke Splitt E III-S	
Gesteinskörnung 5/8 mm	35 Vol.-% alkaliempfindliche Grauwacke Splitt E III-S	
LP-Bildner	0,035 M.-% v. z	0,199 M.-% v. z

2.2. Frisch- und Festbetonprüfungen

An den Frischbetonen wurden das Ausbreitmaß nach DIN EN 12350-5, die Frischbetonrohdichte nach DIN EN 12350-6 und der Luftgehalt nach DIN EN 12350-7 unmittelbar nach Mischende bestimmt.

Folgende Festbetonuntersuchungen wurden durchgeführt:

- Druckfestigkeit gemäß DIN EN 12390-3
- Widerstand gegenüber AKR mit dem 60 °C-Betonversuch mit Alkalizufuhr von außen
- Frost-Tausalz-Widerstand gemäß DIN CEN/TS 12390-9

2.2.1. Betondruckfestigkeit

Die Festbetonrohdichte nach DIN EN 12390-7 und die Betondruckfestigkeit nach DIN EN 12390-3 wurden an Schnellbeton SB20 mit und ohne Zusatzmittel im Alter von 2 Stunden sowie nach 28 Tagen an jeweils drei Würfeln ermittelt. Für die Bestimmung im Alter von 28 Tagen wurden drei Würfel mit 150 mm Kantenlänge gemäß DIN EN 12390-2, Änderung A20, bis zum Alter von 7 in einem Wasserbad mit Leitungswasser von (20 ± 2) °C und danach im Klimaraum bei (20 ± 2) °C und (65 ± 5) % r. F. (Klima 20/65) gelagert.

2.2.2. Widerstand gegen Alkali-Kieselsäure-Reaktion mit dem 60 °C-Betonversuch mit Alkalizufuhr von außen

Der Widerstand der Betone gegen Alkali-Kieselsäure-Reaktion wurde mit dem 60 °C-Betonversuch mit Alkalizufuhr von außen [1, 2] untersucht. Für die Alkalizufuhr wurden eine 3 %ige und eine 10 %ige Natriumchlorid-Lösung (NaCl) für jeweils drei Prismen verwendet. Die sechs Prismen lagerten bis zum Beginn der Wechsellagerung im Alter von 28 Tagen gemäß Tab. 3. Im Alter von 28 Tagen erfolgte die Nullmessung.

Tab. 3:
Vorlagerung der Prüfkörper bis zum Alter von 28 Tagen

Lagerungs-phase	Lagerungs-dauer	Messung am Ende der Lagerung	Klima
Vorlagerung 28 Tage	1 d	-	abgedeckt in der Schalung
	6 d	-	(20 ± 2) °C und ≥ 95 % r.F.
	14 d	-	20 ± 2) °C und (65 ± 5) % r. F.
	6 d	-	(60 ± 2) °C und ≥ 98 % r. F.
	1 d	x (Nullmessung)	(20 ± 2) °C und ≥ 98 % r. F.

Nach der 28-tägigen Vorlagerung begann die Wechsellagerung in einem 14-tägigen Zyklus gemäß Tab. 4. Am Ende jeder Wechsellagerung wurden die Messwerte bei (20 ± 2) °C bis zum Betonalter von 224 Tagen (14 Zyklen der Wechsellagerung) bestimmt.

Tab. 4: Wechsellagerung beim 60 °C-Betonversuch mit Alkalizufuhr von außen

Lagerungsphase	Lagerungsdauer	Klima
Wechsellagerung im Zyklus von 14 Tagen (Zeitgrenze = 14 Wiederholungen)	5 d	(60 ± 2) °C im Trockenschrank
	2 d	(20 ± 2) °C in Prüflösung
	6 d	(60 ± 2) °C und ≥ 98 % r. F.
	1 d	(20 ± 2) °C und ≥ 98 % r. F.

3. VERSUCHSERGEBNISSE

3.1. Frischbetoneigenschaften

Das Ausbreitmaß, die Frischbetonrohdichte und der Luftgehalt des Schnellbetons SB20-o ohne Zusatzmittel und SB20-m mit Zusatzmittel sind in Tab. 6 dargestellt. Das Zusatzmittel hatte einen geringen Einfluss auf das Ausbreitmaß und den Luftgehalt des frischen Schnellbetons SB20. Zum Einstellen des Zielluftgehalts von (6 ± 0,5) Vol.-% beim Fahrbahndeckenbeton 0/8 wurden eine rd. fünffach höhere Dosiermenge an luftporenbildenden Zusatzmitteln benötigt (s. Tab. 2).

Tab. 6: Frischbetoneigenschaften von Schnellbeton SB20-o ohne Zusatzmittel und Schnellbeton SB20-m mit Zusatzmittel

	Ausbreitmaß	Frischbetonrohdichte	Luftgehalt
Schnellbeton	[cm]	[kg/m³]	[Vol.-%]
SB20-o	54	2.470	1,7
SB20-m	47	2.490	2,0

3.2. Festbetoneigenschaften

3.2.1. Betondruckfestigkeit

Die Druckfestigkeit und die Festbetonrohdichte des Schnellbetons SB20-o ohne Zusatzmittel und des Schnellbetons SB20-m mit Zusatzmittel sind jeweils als Mittelwert aus drei Einzelwerten in Tab. 7 dargestellt. Die 2 Stunden-Werte wurden im Rahmen der werkseigenen Produktionskontrolle der Fa. PAGEL Spezial-Beton ermittelt. Die 28 Tage-Werte wurden im Rahmen der AKR-Untersuchungen durch das akkreditierte Prüfinstitut bestimmt.

Tab. 7: Betondruckfestigkeit und Festbetonrohdichte von Schnellbeton SB20-o und Schnellbeton SB20-m im Alter von 2 Stunden und 28 Tagen

		Betondruckfestigkeit	Festbetonrohdichte
Schnellbeton	Betonalter	[MPa]	[kg/m³]
SB20-o	2 Stunden	21,2 [1)]	2.480
SB20-m		20,2	2.470
SB20-o	28 Tage	75,6	2.470
SB20-m		65,2	2.450

[1)] Mittelwert aus 5 Einzelwerten

3.2.2. Widerstand gegen Alkali-Kieselsäure-Reaktion mit dem 60 °C-Betonversuch mit Alkalizufuhr von außen

Die Dehnungen des Schnellbetons SB20-o in 3 %iger und in 10 % iger NaCl-Lösung sind in Abb. 1, linke Seite, dargestellt. Beim Schnellbeton SB20-o betrugen die Dehnungen nach 7 Zyklen der Wechsellagerung (Betonalter 126 Tage) 3,91 mm/m (10 %ige NaCl-Lösung) und 3,25 mm/m (3 %ige NaCl-Lösung). Die Prüfung wurden nach 7 Zyklen auf Grund der hohen Dehnungen abgebrochen.

Durch die Zugabe des Zusatzmittels verringerten sich die Dehnungen des Schnellbetons signifikant. Die Dehnungen des Schnellbetons SB20-m in 3 %iger und in 10 %iger NaCl-Lösung sind in Abb. 1, rechte Seite, dargestellt. Die Betonprismen zeigten ab einem Alter von 28 Tagen einen für das Prüfverfahren eher unüblichen, negativen Dehnungsverlauf (Schwinden). Bei der 3 %igen NaCl-Lösung stellte sich ab dem Alter von 85 Tagen ein asymptotischer Dehnungsverlauf ein. Die mittlere Schwinddehnung der Prismen betrug rd. (-0,20 ± 0,01) mm/m. Nach 10 Zyklen der Wechsellagerung (Betonalter 168 Tage) betrugen die Schwinddehnungen -0,15 mm/m (10 % NaCl) und -0,23 mm/m (3 % NaCl). Die negativen Dehnungsverläufe deuten darauf hin, dass keine Schädigung aufgetreten ist, die auf eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion zurückzuführen ist.

Abb. 1 Dehnung des Schnellbetons SB20-o ohne Zusatzmittel (links) und des Schnellbeton SB20-m mit Zusatzmittel (rechts) im 60 °C-Betonversuch mit Alkalizufuhr von außen

Auf Grundlage dieser Ergebnisse an dem Schnellbeton SB20 wurde die gleichen Performanceprüfungen an einer Rezeptur für Oberbeton für Straßendecken mit den in Tab. 2 angegebenen Betonzusammensetzungen durchgeführt. Die Dehnungen des Oberbetons 0/8-o ohne Zusatzmittel sind in Abb. 2, linke Seite, jeweils für eine 3 %ige und eine 10 %ige NaCl-Lösung dargestellt. Nach 10 Zyklen der Wechsellagerung (Betonalter 168 Tage) betrugen die Dehnungen rd. 4,2 mm/m (10 %ige NaCl-Lösung) und rd. 2,8 mm/m (3 %ige NaCl-Lösung). Die hohen Dehnungen deuten

erwartungsgemäß auf eine deutliche Schädigung hin, die auf eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion zurückzuführen ist, da der Beton einen geringen AKR-Widerstand aufwies.

Durch Zugabe des Zusatzmittels verbesserte sich der Widerstand gegenüber einer AKR signifikant. Abb. 2, rechte Seite, zeigt die Dehnungen des Oberbetons 0/8-m mit Zusatzmittel jeweils für eine 3 %ige und eine 10 %ige NaCl-Lösung. Die Betonprismen zeigten – wie auch schon beim Schnellbeton SB20-m mit Zusatzmittel – einen für das verwendete Prüfverfahren unüblichen, negativen Dehnungsverlauf (Schwinden). Bei beiden Prüflösungen stellte sich ab dem Alter von 56 Tagen ein asymptotischer Schwindverlauf ein. Die Schwinddehnungen betrugen für beide Prüflösungen im Mittel (0,20 ± 0,02) mm/m. Vergleichbar zum Schnellbeton SB20-m mit Zusatzmittel deuten auch die negativen Dehnungen beim Oberbeton 0/8-m mit Zusatzmittel darauf hin, dass keine schädigende Reaktion stattgefunden hat, die auf eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion zurückzuführen ist.

Abb. 2 Dehnung des Oberbetons 0/8-o ohne Zusatzmittel (links) und 0/8-m mit Zusatzmittel (rechts) im 60 °C-Betonversuch mit Alkalizufuhr von außen

3.2.3. Frost-Tausalz- Widerstand

Für einen Schnellbeton zur Erneuerung von Verkehrsflächen sind neben einem hohen Widerstand gegenüber einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion ebenso ein hoher Frost-Tausalz-Widerstand erforderlich. Gemäß TL BEB-StB darf die Abwitterungsmenge von Schnellbeton im Alter von 28 Tagen - bestimmt mit dem CDF-Verfahren - nicht größer als 1.500 g/m² nach 28 Frost-Tau-Wechseln sein.

Der zeitliche Verlauf der Abwitterung des Schnellbetons SB20-m im CDF-Test ist in Abb. 4 dargestellt. Die mittlere Abwitterungsmenge nach 28 Frost-Tau-Wechseln betrug rd. 500 g/m². Der relative dynamische E-Modul fiel nach 28 Frost-Tau-Wechseln nicht unter 97 % ab. Auf Grund der Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass der Schnellbeton SB20-m einen hohen Frost-Tausalz-Widerstand gemäß der oben angegebenen Bewertungsgrundlage aufweist.

Abb. 4 Zeitliche Verlauf der Abwitterung von Schnellbeton SB20-m mit Zusatzmittel im CDF-Test

4. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Der Widerstand der SB20-Betonzusammensetzung gegenüber einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion wurde gemäß ARS 04/2013 in einem AKR-Performance-Test untersucht. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass das neu entwickelte Zusatzmittel zur Vermeidung einer schädigenden AKR in Beton zu einer signifikanten Verminderung der Dehnungen im 60 °C-Betonversuch führte. Es wurden hierbei nicht nur die Dehnungen vermindert, vielmehr führte die Verwendung des Zusatzmittels in Schnellbeton SB20-m zu einem Schwindverhalten jeweils am Ende einer Lagerungsphase über eine Dauer von 224 Tagen.

Ein vergleichbarer Einfluss des Zusatzmittels wurde auf das Dehnungsverhalten von Oberbeton 0/8 festgestellt. Die für eine schädigende AKR typischen Dehnungsverläufe wurden vollständig unterbunden. Sowohl beim Schnellbeton SB20-m mit Zusatzmittel als auch beim hoch reaktiven Oberbeton 0/8-m mit Zusatzmittel deuten die negativen Dehnungen darauf hin, dass keine schädigende Reaktion stattgefunden hat, die auf eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion zurückzuführen ist. Diese Ergebnisse wurden durch Dünnschliffuntersuchungen bestätigt, wonach im Gefüge des Betons, das mittels Lichtmikroskopie an einem Dünnschliff untersucht wurde, keine Hinweise auf Reaktionsprodukte einer AKR beobachtet wurden. Unter Bezug auf den für übliche Fahrbahndeckenbetone bestehenden Erfahrung- bzw. Bewertungshintergrund kann für den Schnellbeton SB20-m mit dem verwendeten Prüfverfahren und den an Fahrbahndeckenbetonen verschiedener Bundesautobahnen ermittelten Bewertungskriterien von einem ausreichenden AKR-Widerstand in der Feuchtigkeitsklasse WS ausgegangen werden.

Basierend auf den Anforderungen im ARS 04/2013, wonach entweder die Alkaliunempfindlichkeit einer Gesteinskörnung in einer WS-Grundprüfung, oder ein ausreichender Widerstand einer Betonzusammensetzung gegenüber einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion in einem AKR-Performance-Test nachgewiesen werden muss,

erscheint der 60 °C-Performance Test eine zielführende Maßnahme zu sein, den Widerstand von Schnell- und Spezialbeton für Reparaturmaßnahmen von Verkehrsflächen gegenüber einer schädigender Alkali-Kieselsäure-Reaktion zu beurteilen.

Die Ergebnisse des mit dem CDF-Test untersuchten Frost-Tausalz-Widerstands von Schnellbeton SB20-m mit Zusatzmittel zeigen, dass von einem hohen Widerstand gegenüber einer Frost-Tausalz-Beanspruchung der Expositionsklasse XF4, die mit dem CDF-Verfahren untersucht wurde ausgegangen werden kann. Die Anforderungen in TL BEB-StB hinsichtlich des Frost-Tausalz-Widerstands wurden erfüllt.

5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Der vorgestellte Schnellbeton SB20 zeichnet sich durch eine hohe Frühfestigkeit sowie durch eine hohe Dauerhaftigkeit aus. Durch eine Druckfestigkeit von 20 MPa im Alter von nur zwei Stunden kann bei Reparaturmaßnahmen von Verkehrs- und Flugflächen bereits nach kürzester Zeit eine Verkehrsfreigabe erfolgen. Dadurch werden der Verkehr und der Betriebsablauf während der Reparaturmaßnahme nur geringfügig beeinträchtigt. Im AKR-Performance Test wurde nachgewiesen, dass durch die Verwendung des neu entwickelten Zusatzmittels eine schädigende Alkali-Kieselsäure-Reaktion vollständig vermieden wird. Der Schnellbeton SB20-m mit Zusatzmittel zeichnet sich durch einen hohen Frost-Tausalz-Widerstand aus und erfüllt damit die entsprechenden Anforderung der TL BEB-StB.

Derzeit werden weitere Dauerhaftigkeitsuntersuchungen, z. B. zum Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand sowie Untersuchungen zur Wechselwirkung mit anderen Betonzusatzmitteln und dem Einfluss auf maßgebliche Frischbetoneigenschaften, wie z. B. die Konsistenz und den Luftgehalt durchgeführt.

6. LITERATUR

[1] Müller, C.; Borchers, I.; Eickschen, E.: Erfahrungen mit AKR-Prüfverfahren : Hinweise zur Ableitung praxisgerechter Bewertungskriterien für Performance- und WS-Grundprüfungen. In: Beton 62 (2012) 10, S. 397 - 404

[2] Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt): Erläuterungen zum Verfahren V3. Bergisch Gladbach, (Download 27.02.2017). Download: http://www.bast.de/DE/Strassenbau/Qualitaetsbewertung/Listen/pdf/AKR-Gesteinsliste-Erlaeuterungen.pdf?__blob=publicationFile&v=5

Ansprechpartner/ Autors:

Dr.-Ing. Patrick Schäffel schaeffel@pagel.de
PAGEL Spezial-Beton GmbH & Co. KG
Wolfsbankring 9
45355 Essen

Schneider, K., Michel, A., Liebscher, M., Terreri, L., Hempel, S., Mechtcherine, V.

Mineralisch basierte Tränkungen für hochtemperaturbeständige Carbon-Bewehrungselemente

1. Einleitung

Der Werkstoff Carbonbeton bietet durch seine nicht korrodierende Bewehrung die Möglichkeit dauerhaftigkeitsrelevante Betondeckungen, welche im Stahlbetonbau unerlässlich sind, drastisch zu reduzieren und dünnere, schlankere Baukonstruktionen zu errichten [1–3]. Verringerte Bauteilmassen in Kombination mit geringeren Betondeckungen erhöhen jedoch die Temperaturbeanspruchung der oberflächennah angeordneten Bewehrungselemente und hiermit auch die Anforderungen an deren Temperaturbeständigkeit. Die derzeit zur Verfügung stehenden Bewehrungselemente (Garne, textile Strukturen, Stäbe) sind Verbundwerkstoffe aus unidirektionalen Carbonfasern mit hoher Filamentanzahl, welche in einer thermoplastischen oder duroplastischen Polymermatrix eingebettet sind. Die Polymere sichern den Verbund sowohl zwischen den einzelnen Carbonfilamenten als auch zwischen Garn bzw. Stab und der Betonmatrix [4]. In einem Brandfall erweichen oder zersetzen sich die Polymere und das Verbundmaterial Carbonbeton kann den einwirkenden mechanischen Belastungen nicht mehr standhalten [5,6]. Somit steht einer breiten Anwendung von Carbonbeton derzeit ein ungenügender Brandwiderstand des Verbundwerkstoffes entgegen. Ein vielversprechender Lösungsansatz ist die Entwicklung weniger temperaturempfindlicher Tränkungsmaterialien auf Basis mineralischer Feinststoffe. Dieser Ansatz birgt jedoch eine Vielzahl an sowohl physikalisch-chemischen als auch technologischen Herausforderungen. Zum einen gehen die intrinsisch hydrophoben Carbonfasern keine chemische Wechselwirkung mit den wasserbasierten mineralischen Beschichtungsmaterialien ein [6,7]. Zum anderen ist die hohe Anzahl an sehr feinen Einzelfilamenten der Carbonfasergarne nur schwer für Partikelsuspensionen zu durchdringen [6,7]. Diesen Herausforderungen widmet sich das Verbundvorhaben V2.6 im Rahmen des Großprojektes Carbon Concrete Composite C³.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Verwendete Materialien

Als Carbongarn wurde ein SIGRAFIL® C T50-4.4/255-E100 der Firma SGL Group mit Epoxidharz-Schlichte, 50.000 Einzelfilamenten und einer Feinheit von 3450 tex verwendetet. Hauptkriterien bei der Auswahl der reaktiven Feinststoffe für die Herstellung der Tränkungssuspensionen waren eine gute Marktverfügbarkeit und gut abschätzbare Materialeigenschaften im ausgehärteten Zustand. Diese konservative Herangehensweise ließ im aktuellen Stadium noch keine alternativen Bindemittelsysteme zu. Die Entwicklung der mineralischen Tränkungsmatrix erfolgte daher durch Optimierung des Einsatzes marktverfügbarer Mikrozemente in Kombination mit sehr feinen Betonzusatzstoffen. Startpunkt der Materialauswahl waren drei stofflich identische hüttensandhaltige Mikrozemente der Firma Dyckerhoff mit unterschiedlicher Mahlfeinheit. Die Abstufung der Korngrößen erfolgte vom feinsten Zement, dem Mikrozement Mikrodur R-X mit einem Durchmesser d95 von kleiner 6 µm (D95 < 6 µm),

über das Mikrodur R-U (D95 < 9 µm) bis hin zum gröbsten Mikrozement Mikrodur R-F (D95 < 14 µm). Ein Auffüllen des unteren Kornbandes erfolgte mit der Mikrosilika-Suspension Centrilit Fume SX der Firma MC-Bauchemie. Tabelle 1 stellt die Kornverteilungen der einzelnen Ausgangsrohstoffe dar. Zur besseren Einordnung der Korngrößenverteilungen wurde darin zusätzlich ein CEM I 52,5 R als Referenz angeführt. Als Fließmittel wurde das Naphthalinsulfonat basierte MasterRheobuild 30 der Firma BASF verwendet. Als polymeres Referenz-Carbongarn wurden die Kettfäden des Epoxidharz basierten solidian GRID Q142/142-CCE-38 (EP-Garn) mit ca. 150.000 Einzelfilamenten verwendet. Der Faservolumengehalt lag bei ca. 60 %, mit einem Garnumfang von 14,2 mm².

Tabelle 1: Korngrößendurchgänge d5, d50 und d95 der verwendeten Feinststoffe

	d5	d50	d95
Feinststoff	[µm]		
Mikrodur R-X	0,40	1,86	5,78
Mikrodur R-U	0,30	2,62	8,83
Mikrodur R-F	0,29	3,64	13,53
Mikrosilika	0,13	0,41	0,70
CEM I 52,5 R	0,27	7,33	31,68

2.2 Herstellung der mineralisch getränkten Garne

Die Zusammensetzungen der mineralischen Tränkungssuspensionen sind in Tabelle 2 angegeben. Das Anmischen erfolgte mit einem handelsüblichen Küchenrührgerät, unter ständigem Rühren des Anmachwassers und der Mikrosilika-Suspension wurde der Mikrozement hinzugefügt. Für das Aufschließen aller Agglomerate musste die Tränkungssuspension einschließlich eines Teils des Fließmittels (FM-Start) zunächst in einer steifen Konsistenz gemischt werden. Danach wurde durch die Zugabe des Restfließmittels (FM-Ende) die für die Tränkung benötigte Konsistenz eingestellt.

Tabelle 2: Zusammensetzungen der mineralischen Tränkungssuspensionen in [g]

Bestandteile	Mikrodur R-X D95 < 6 µm	Mikrodur R-U D95 < 9 µm	Mikrodur R-F D95 < 14 µm
Mikrozement	1000	1000	1000
Mikrosilika-Suspension	500	500	500
FM-Start + FM-Ende	37,5	32,5	30
Wasser	470	474	476

Für eine allseitig gute Durchtränkung der Carbongarne wurde ein dreirolliger Foulard verwendet, zuzüglich Vorrichtungen zur Garnführung und abschließender Formgebung. Das Carbongarn wurde ungespreizt in die mineralische Tränkungssuspension getaucht, im Suspensionsbad wurden die Carbongarne dreimalig umgelenkt (Abbildung 1a,b). Die abschließende Formgebung erfolgte mit einer runden Kunststoffdüse mit einem Innendurchmesser von 3,7 mm, siehe Abbildung 1c. Nach dem Tränken wurden die Garne senkrecht aufgehängt und nach einer Stunde abgenommen. Die Lagerung bis zur Herstellung der Prüfkörper für Auszugsversuche erfolgte als Garnbündel unter Folie. Der Faservolumengehalt der mineralisch getränkten betrug ca. 17 %.

a) b) c)

Abbildung 1: Aufbau der Garntränkungseinrichtung: a) dreirolliger Foulard ohne Tränkungssuspension und b) mit Suspension, c) runde Kunststoffdüse zur Formgebung

2.3 Probekörperherstellung für Garnauszugversuche

Die Charakterisierung der Verbundeigenschaften zwischen Carbongarn und Betonmatrix erfolgte mit einem einseitigen Auszugversuch. Für die Herstellung der Prüfkörper für Auszugsversuche wurde der im Carbon Concrete Composite Basisvorhaben B2 entwickelte selbstverdichtende hochfeste Beton unter der Bezeichnung HF-2-155-5 verwendet (Tabelle 3) [8]. Das Mörtelsetzfließmaß des Betons HF-2-155-5 betrug ca. 260 mm, die Druckfestigkeit nach 7 Tagen lag bei der Prüfung am Mörtelprisma (40*40*160 mm³) gemäß DIN EN 196-1 bei 95 MPa. Die Probekörper sowie die Mörtelprismen wurden 20 Stunden nach der Betonage ausgeschalt und anschließend im Normklima bei 20 °C und 65 % rel. Luftfeuchte bis zur Prüfung gelagert.

Tabelle 3: Zusammensetzung des verwendeten C³-Betons HF-2-155-5

Betonrezeptur	[kg/m³]
Bindemittel BMK-D5-1	663
Feinsand BCS 413	240
Sand 0/2 (Ottendorf)	506
Granitsplitt 2/5	799
Fließmittel	14
Wasser	155

2.4 Durchführung und Auswertung der Garnauszugversuche

Die Geometrie der Auszugprüfkörper und der Aufbau des Auszugversuchs sind in Abbildung 2 dargestellt. Die Verbundlänge bei allen mineralisch getränkten Garnen und dem EP-Garn betrug im oberen Betonblock 30 mm. Vorversuche mit mineralischen Garntränkungen zeigten, dass größere Einbindelängen zum Erreichen der Garnzugfestigkeit und so zum Zugversagen des Garnes auch bei höheren Prüftemperaturen führen können. Der untere Betonblock mit einer Einbindelänge von 90 mm diente zum Verankern des Garns, um die benötigte Prüfkraft einzuleiten. Während des Ausziehversuches wurde eine zunehmende relative Verschiebung zwischen Garn und oberem Betonblock durch zwei Laser-Sensorköpfe erfasst. Diese waren am oberen Probekörperteil befestigt und zeichneten die Verschiebung des am Carbongarn befestigten Aluminium-Clips auf. Um Messfehler durch Verdrehungen des Garns zu vermeiden, erfolgte die Messung zu beiden Seiten des Garns. Der Versuch

wurde weggesteuert mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min durchgeführt. Die Geometrie der Lasersensoren und des Probenhalters erfordern einen Mindestabstand zwischen beiden Betonblöcken von 120 mm. Nach der Lagerung der Probekörper bei 20 °C und 65 % rel. Luftfeuchte wurden diese bei Temperaturen von 20 °C, 100 °C und 200 °C getestet. Die gute Wärmespeicherkapazität und die einfache und schnelle Handhabung des Versuchs ermöglichen es, die Prüfung ohne eine in die Prüfmaschine eingebaute Temperaturbox durchzuführen. Die Proben wurden in einem konventionellen Ofen auf die Prüftemperatur gebracht und nach der Entnahme aus dem Ofen innerhalb weniger Minuten geprüft. Die Temperierungsdauer betrug für die 100 °C und 200 °C Prüfungen jeweils 24 Stunden.

a) b)

Abbildung 2: Aufbau der Garnauszugversuche: a) schematische Darstellung (Abmessungen in mm) und b) Versuchseinordnung nach dem Einbau in die Prüfmaschine

Beim Auszugversuch wurden die Verschiebung des Garns bis zu einem maximalen Auszugweg von 5 mm relativ zum oberen Betonblock und die Ausziehkraft aufgezeichnet. Um dem Einfluss verschiedener Garnumfänge auszuschließen, wurden der Verbundquerschnitt jedes Probekörpers einzeln ermittelt und die Schubspannung durch Teilung der Zugkraft F durch die Kontaktfläche aus dem Umfang mal die Einbettungslänge des Garns berechnet. Als charakteristischer Kennwert für den Verbund wurde die maximale Schubspannung ermittelt.

3. Ergebnisse der Auszugsversuche und Diskussion

Abbildung 3 zeigt die typischen Spannungs-Auszugweg-Beziehungen für das EP-Garn gemessen bei Prüftemperaturen von 20 °C, 100 °C und 200 °C. Bei Raumtemperatur steigt die Schubspannung mit zunehmendem Weg stetig an und erreicht den maximalen Wert von über 11 MPa bei einem Auszugweg von ca. 2 mm. Hiermit weist dieses Garn die höchste Scherfestigkeit des Garn-Beton-Verbundes bei einer Prüftemperatur von 20 °C unter allen geprüften Varianten auf, vgl. auch Abbildung 5. Der ermittelte ununterbrochene Anstieg der Schubspannungs-Auszugskurve entsteht durch den guten und mit zunehmendem Auszug immer besser werdenden Formschluss zwischen Garn

und Beton. Dieser Formschluss in Kombination mit steifem Epoxidharz als Tränkungsmaterial verhindert einen Spannungsabfall nach dem Ablösen der Anwachsungen zwischen Garnoberfläche und Betonmatrix. Die Schubspannungs-Auszugwegkurven für die Prüftemperaturen von 100 °C und 200 °C zeigen einen abweichenden Gesamtverlauf: Dem weitgehend linearen Spannungsanstieg folgt hier ein klar erkennbarer Spannungspeak und folgender Spannungsabfall. Der Spannungsabfall ist wenig ausgeprägt bei der Prüftemperatur von 100 °C, jedoch sehr deutlich bei der Temperatur von 200 °C. Dem Spannungsabfall folgt in den beiden Fällen ein erneuter, jedoch sehr flacher Spannungsanstieg. Die Schubfestigkeit sinkt beim Anstieg der Prüftemperatur auf 100 °C auf ca. 40 % bis 45 % des Wertes bei Raumtemperatur, was auf ein Erreichen bzw. Überschreiten der Glasübergangstemperatur (Tg) und ein Erweichen des Epoxidharzes zurückzuführen ist. Bei der Prüftemperatur von 200 °C sinken die Schubspannungen weiter auf ca. 10 % bis 15 % der bei Raumtemperatur ermittelten Werte ab.

Abbildung 3: Typische Schubspannungs-Auszugkurven für das EP-Garn

Abbildung 4 zeigt die repräsentativen Schubspannungs-Auszugwegbeziehungen aus den Auszugsversuchen an dem mineralisch getränkten Garn D95 < 6 µm. Diese Kurven kennzeichnen sich durch einen steilen ansteigenden Ast zu Beginn des Versuchs und einen sehr ausgeprägten Spannungspeak gefolgt von einem abrupten Spannungsabfall auf ein niedrigeres, jedoch immer noch recht hohes Spannungsniveau. Im Weiteren, mit zunehmendem Auszugsweg zeigen die Schubspannungs-Auszugwegbeziehungen – je nach der Parameterkombination – entweder ein beinahe unveränderliches Spannungsniveau oder eine leichte Zu- oder Abnahme der Schubspannungen. Der steile ansteigende Ast zum Versuchsbeginn, zunächst gradlinig, gewinnt mit zunehmender Spannung/zunehmendem Auszugweg an Nichtlinearität, was auf das graduelle Ablösen der Garnoberfläche von Beton zurückzuführen ist. Der gute, innige Verbund zwischen mineralisch beschichtetem Garn und Betonmatrix ist durch hohe chemische Kompatibilität der beiden Verbundpartner zu erklären. Nach dem kompletten Ablösen der Anwachsungen zwischen Garnoberfläche und Beton fallen die Schubspannungen auf das Spannungsniveau, welches größtenteils durch Reibungskräfte definiert ist. Die Kraftübertragung über die Reibung alleine würde im Idealfall zu einer gradlinigen Abnahme der Schubspannung mit fortschreitendem Garnauszug führen. Die mehr oder weniger ausgeprägte Abweichung von einem solchen Verlauf zeugt von der Mitwirkung von Formschlusseffekten, die jedoch in

Anbetracht der verhältnismäßig glatten Oberflächen der mineralisch getränkten Garne eine untergeordnete Rolle spielen.

Abbildung 4: Typische Schubspannungs-Auszugkurven für mineralisch getränkte Carbongarne mit D95 < 6 µm bei unterschiedlichen Temperaturen

Abbildung 5: Schubfestigkeit des Garn-Beton-Verbundes (Maximalwert der Spannung bis zu einem Auszugweg von 5 mm)

Bei Raumtemperatur weisen die mit feineren mineralischen Suspensionen getränkten Carbongarne, Serien D95 < 6 µm und D95 < 9 µm, mit ca. 7 MPa deutlich höhere mittlere Schubfestigkeiten auf als das mit der gröberen Suspension D95 < 14 µm getränkte Garn (Abbildung 5), dessen Schubfestigkeit nur 5,5 MPa beträgt. Das temperaturbedingte Absinken der Schubfestigkeit auf ca. 90 % dieser Werte bei 100 °C und auf ca. 70 % bei 200 °C ist bei Garnen mit allen drei mineralischen Tränkungen gleichermaßen zu beobachten, siehe Abbildung 5.
Die etwas schlechteren mechanischen Eigenschaften des mit Mikrodur R-F-Suspension getränkten Garns (D95 < 14 µm) können auf ein poröseres Gefüge des erhärteten Bindemittelleims infolge größerer Bindemittelpartikel zurückgeführt werden, Abbildung 6c. Außerdem fällt ein hoher Anteil der relativ großen, nicht hydratisierten Mikrozementpartikel auf. Im Vergleich zum diesen Garn sind die Matrices der mit feineren Suspensionen getränkte Garne deutlich kompakter (siehe D95 < 6 µm in

Abbildung 6a und D95 < 9 µm in Abbildung 6b). Trotz des Unterschieds in der Partikelgröße der beiden feineren Mikrozemente können hier jedoch kaum Unterschiede bei den Auszugkurven festgestellt werden. Dies ist vermutlich auf die zwei entgegengesetzten Tendenzen zurückzuführen, die mit der zunehmenden Feinheit des Bindemittels einhergehen. Zwar lässt die abnehmende Partikelgröße grundsätzlich eine gleichmäßigere Verteilung der Suspension zwischen den Carbonfilamenten, eine kompaktere Struktur und hiermit auch eine bessere Umhüllung der Filamente erwarten, doch konnte sich diese Wirkung nicht voll entfalten. Die größere spezifische Oberfläche der D95 < 6 µm-Partikel verursacht bei dem verwendeten konstanten W/B-Wert von 0,6 Schwierigkeiten eine homogene Suspension zu erzeugen. Die in Anbetracht der verwendeten Mischtechnik unzureichende Dispergierbarkeit des D95 < 6 µm führt trotz seiner kleineren Partikel zu einer weniger gleichmäßigen Matrix-Filament-Verteilung, welche der Tendenz zur weiteren Verbesserung der Verbundeigenschaften entgegenwirkt. Künftige Untersuchungen, bei denen eine deutlich intensivere Mischtechnik angewandt werden soll, sollen zeigen, ob diese Hypothese für die vorliegenden Ergebnisse die ausschließliche Erklärung liefert.

a)

b)

c)

Abbildung 6: Mikroskopische Aufnahmen von Garnen mit mineralischen Tränkungen mit a) D95 < 6 µm, b) D95 < 9 µm und c) D95 < 14 µm. Die Bilder in Spalten zeigen jeweils den Querschnitt des im Beton eingebetteten Garns bei einer Vergrößerung von 70x (links) und 2500x (Mitte) sowie den Schnitt parallel zu Fasern bei einer Vergrößerung von 2000x

4. Zusammenfassung und Fazit

Die erwarteten Verbesserungen des Auszugverhaltens von mineralisch getränkten Carbongarnen im Vergleich zu polymer getränkten Carbongarnen konnte unter erhöhten

Temperaturen von 100 °C und 200 °C bestätigt werden. Das Auszugverhalten der mineralisch getränkten Carbonbewehrung weist bereits ohne Formschlusselemente eine gute Verbundsteifigkeit als auch ein sehr hohes Auszugplateau auf. Die laufende Forschungsarbeit der Autoren befasst sich mit der systematischen Weiterentwicklung der Zusammensetzung der mineralischen Garntränkungen und einer Optimierung des Herstellungsprozesses für eine verbesserte Faser-Matrix-Verteilung, erhöhte Faservolumengehalte und verbesserte Verbundeigenschaften.

Literatur

[1] Mechtcherine, V.: *Novel cement-based composites for the strengthening and repair of concrete structures*., Construction and Building Materials 41 (2013), S. 365-373

[2] Scheerer, S.: *Was ist Textilbeton?* Beton- und Stahlbetonbau 110.S1 (2015), S 4-7

[3] Kahnt, A.; Schladitz, F.; Tietze, M.; Lieboldt, M.; Curbach, M.: *C3 - Carbonbeton - Eine Materialkombination für die Zukunft des Bauens*, BWI - BetonWerk International (2016) 6, S. 22-28

[4] Frank, J.; Curbach, M.: “Verstärken mit Textilbeton”. In: Betonkalender 2010. Ernst & Sohn, 2010. Kapitel Verstärken mit Textilbeton, S. 459–566. ISBN: 978-3-433-02931-2

[5] de Andrade Silva, F.; Butler, M.; Hempel, S.; Toledo Filho, R. D.; Mechtcherine, V.: *Effects of elevated temperatures on the interface properties of carbon textile-reinforced concrete*, Cement and Concrete Composites 48 (2014), S. 26-34

[6] Nadiv, R.; Peled, A.; Mechtcherine, V.; Hempel, S., Schroefl, Ch.: *Micro-and nanoparticle mineral coating for enhanced properties of carbon multifilament yarn cement-based composites*, Composites Part B: Engineering 111 (2017), S. 179-189

[7] Schneider, K.; Lieboldt, M.; Liebscher, M.; Fröhlich, M.; Hempel, S.; Butler, M.; Schroefl, Ch.; Mechtcherine, V.: *Mineral-based coating of plasma-treated carbon fibre rovings for carbon concrete composites with enhanced mechanical performance,* Materials 10.4 (2017), S. 360

[8] Schneider, K.; Butler, M.; Mechtcherine, V.: *Carbon Concrete Composites C3–Nachhaltige Bindemittel und Betone für die Zukunft*, Beton-und Stahlbetonbau 112.12 (2017), S. 784-794.

Ansprechpartner:

Prof. Dr.-Ing. Viktor Mechtcherine mechtcherine@tu-dresden.de
TU Dresden
Georg-Schumann-Str. 7

01187 Dresden

Author: Yan, L.B.

Use of FRP as confining material to improve recycled aggregate concrete properties

1. Introduction

In recent years, recycled aggregate concrete (RAC) has been widely investigated due to its social, environmental, and economic significance [1,2]. Recycled aggregates (RAs) were mostly crushed and sorted from demolished building wastes. The International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials Systems and Structures (RILEM) classified RAs into three major types: (a) aggregates that are implicitly understood to originate primarily from masonry rubble; (b) aggregates that are implicitly understood to originate primarily from concrete rubble; and (c) aggregates that are implicitly understood to consist of a blend of recycled aggregates and natural aggregates [3]. For the first type of RAs originating primarily from masonry rubble, the RAs containing clay brick aggregate (CBA) has potential of being the most widely used RAs because of the considerable amount of clay brick waste generated in many countries. For example, brick masonry buildings have been extensively constructed in China and the amount of brick wastes generated in the urbanization is increasing in a geometric progression. How to dispose these wastes effectively becomes a thorny problem in the worldwide. Recycled aggregate concrete (RAC) is an environmentally-friendly concrete in which a part or all of the natural aggregates (NAs) is replaced by RAs. At present, RAC is mainly used in unbound applications for road base, back fillings rather than for in new structural concrete due to its relatively poor mechanical properties compared with that of natural aggregate concrete (NAC) [4]. Since old mortar attached to the recycled aggregates, it caused the poor mechanical properties such as reduction in compressive strength and stiffness [5], increase of peak strain and enlarged creep and shrinkage [6,7] of RAC. Poon et al. [8] reported that replacing NAs with 25% and 50% of bricks and blocks had insignificant effect on the compressive strength of concrete but higher levels of replacements of bricks and blocks reduced the compressive strength significantly. Debieb and Kenai [9] investigated CBA as both fine and coarse aggregates of RAC and found that the decrease in compressive strength was about 35%, 30% and 40%, respectively, when the coarse, fine, and both fine and coarse aggregates were fully replaced by CBA. The corresponding reduction in modulus of elasticity was 30%, 40% and 50% and that in flexural strength was 33%, 36% and 46%, respectively. Given on these poor mechanical properties, the application of RAC containing CBA (RAC-CBA), especially in structural concrete, is rare. Thus, the mechanical properties of RAC-CBA should be improved if being used in structural concrete considering the environmental benefit by preserving NAs resources and by waste reduction, i.e. preserving the landfill space.

It has been widely accepted that confined concrete is an effective way to improve mechanical properties of concrete [10]. In the literature, the studies of synthetic fibre reinforced polymer (FRP) confined natural aggregate concrete were documented well [11]. In recent, there is an increasing trend to study synthetic FRP confined RAC, i.e. Islam et al. [12] and Xiao et al. [13] explored RAC confined with carbon FRP and glass FRP tubes, respectively. The studies [12,13] demonstrated that the glass/carbon FRP tube confinement caused great enhancement in compressive behavior of RAC. However, the considered recycled aggregates used for RAC in these studies came from demolished concrete components; the use of RAC with CBA was not reported in the literature. Most recently, using natural fibres to replace synthetic fibres has been studied increasingly due to an increasing the environmental impact of using natural fibres. Because of the best potential combination of low cost, light weight, and high strength and stiffness for structural applications, amongst natural fibres, flax fibre is one of the most-widely studied and flax FRP (FFRP) composites have been used as confinement and external strengthening materials of concrete components. Previous studies [14-16] showed good performance of FFRP tube confined coir fibre reinforced concrete as flexural and axial structural members. In hammer-induced vibrations, the FFRP tube increased the damping characteristics of the confined concrete remarkably, thus reduced the effect of dynamic loadings on the structural response, showing the potential of FFRP tube confined concrete as earthquake-resistant structure [17]. This FFRP tube confined concrete also showed better structural performance (i.e. energy dissipation and load carrying capabilities) than the conventional RC counterparts [18]. Comparisons with glass and carbon FRP tube confined concrete indicated that the confinement performance of natural FFRP tube on concrete is comparable to that provided by the G/CFRP tube [19]. Therefore, natural flax FRP can be also used to improve the mechanical properties of RAC with CBA.

In this study, natural flax FRP tube encased recycled aggregate concrete containing clay brick aggregate (termed as FFRP-RAC-CBA) was investigated for the first time as axial structural component. The combined use of natural flax fibre from agricultural waste and the recycled aggregate concrete with recycled clay brick aggregate from demolition waste will be beneficial for the development of new structural concrete with sustainability and low carbon footprint. In literature, most experimental studies on FRP confined natural aggregate concrete used small-scale specimens with a diameter of 150 mm and a height of 300 mm of the concrete. The compressive behavior of FFRP-RAC-CBA was investigated considering following parameters: (1) the strength of the RAC; (2) the number of FFRP layers.

2. Experimental program

2.1 Test specimens

A total of 24 cylindrical specimens were prepared for the axial compression test. The considered parameters were: (1) the strength of the RAC (i.e. 27.5 MPa and 32.8 MPa), and (2) the number of FFRP layers (i.e. 3, 6, 9 and 12 layers). Specimens were classified and labelled by three sets of characters as follows: the first set indicated the type and the strength of the concrete (i.e., RC indicated RAC with CBA ; and 2 and 3 indicated 27.5 MPa and 32.8 MPa of the concrete, respectively); and the second set of characters indicated the number of FFRP layers (i.e., F0, F3, F6, F9 and F12 indicated zero, three, six, nine and twelve layers, respectively); The details of specimens are shown in Table 1, where D and h are diameter and height of specimens, respectively; n_f and t_f are the number of FFRP layers and thickness of FFRP tubes, respectively. For instant, RC2F9-M in Table 1 denotes FFRP tube encased RAC concrete with concrete strength of 32.8 MPa, tube thickness is 9 layers of FFRP and the diameter of the concrete is 150 mm and height is 300 mm. Perspex tubes were prepared for the moulds for FFRP tubes. A thin layer of plastic film was wrapped on the Perspex tube for easy separation of the FFRP tube from the mould. After saturated with epoxy, the prepared FFRP sheets were wrapped around the molds and the overlap length was a quarter of circumference. Then FFRP tubes were dried for 7 days and RAC casted and poured. To avoid premature failure of specimen, two narrow FFRP sheets (i.e. one tenth of specimen's height in width and half of the number of FFRP layers of the tubes in thickness) were wrapped around both ends of the tubes. All the specimens were cured in the room of (20±3)℃ temperature and 95% humidity for 28 days.

Table 1: The details of specimens

Specimen group	Size	Strength of concrete (MPa)	n_f	t_f (mm)	D (mm)	h (mm)	Number of specimens
RC2F0-M	Medium	27.5	-	-	150	300	3
RC3F0-M	Medium	32.8	-	-	150	300	3
RC2F3-M	Medium	27.5	3	1.845	150	300	3
RC2F6-M	Medium	27.5	6	3.690	150	300	3
RC2F9-M	Medium	27.5	9	5.535	150	300	3
RC3F3-M	Medium	32.8	3	1.845	150	300	3
RC3F6-M	Medium	32.8	6	3.690	150	300	3
RC3F9-M	Medium	32.8	9	5.535	150	300	3

2.2 Raw materials

The recycled aggregates were produced from construction and demolition waste through a recycling process involving sorting, crushing, and screening at JINKE Resource Recycling Company in Xu Chang, China. The recycled aggregates consisted mainly of about 60% of clay brick aggregates, and 40% of recycled concrete and mortar aggregates, as shown in Fig 1. In this study, only RAs with a particle size of 5 to 15 mm were used as recycled coarse aggregates and the aggregates were mostly in irregular polygon. The apparent density (i.e. defined as the mass per unit volume of a material including voids within the material) and water absorption (i.e. defined as value of m/M, m is the mass of water absorbed by a material, M is the mass of the material in dry condition) of the recycled aggregates with CBA were 2.36 g/cm^3 and 12%, respectively, and the crushing index (i.e. defined as m_1/m_0, m_0 is the total mass of aggregates for crushing, m_1 is the mass of aggregates with diameter

smaller than 2.36 mm after crushing) of the old mortar-attached recycled aggregates was 50.9%, which indicated low strength of the RAs. A trial test was conducted to acquire a proper mix design ratio of the RAC-CBA. The mix design ratios and the 7-days standard cube compressive strength of RAC-CBA in the trial test are listed in Table 2.

As can be seen in Table 2, the trial test indicated that the 7-days strength of the second group was the highest and the replacement ratio of the recycled coarse aggregates was 70% (i.e. 70% of recycled aggregates and 30% of natural aggregates). Then, the mix ratio of the second group of RAC-CBA in trial test was adopted in higher strength concrete, while the mix ratio of lower strength concrete was determined by adjusting the water-cement ratio from 0.40 to 0.55, as listed in Table 3.

Fig 1. The recycled aggregates

Table 2. Details of the trial test

Group	7-days strength (MPa)	W/C	Water (kg/m^3)	Cement (kg/m^3)	Natural fine aggregate (kg/m^3)	Natural coarse aggregate (kg/m^3)	Recycled coarse aggregate (kg/m^3)		Replacement ratio of recycled coarse aggregate
							Recycled clay brick aggregate (60%)	Recycled concrete and mortar aggregate (40%)	
1	27.51	0.40	237.5	600.9	520.2	0	1041.4		100%
2	32.99	0.40	237.5	600.9	520.2	312.4	729.0		70%
3	28.07	0.40	237.5	600.9	520.2	520.7	520.7		50%
4	16.36	0.42	231.7	546.7	648.5	0	973.2		100%
5	9.83	0.31	151.4	483.7	920.3	0	844.6		100%

Table 3. Concrete mixture proportions.

Type	W/C	Water (kg/m^3)	Cement (kg/m^3)	Natural fine aggregate (kg/m^3)	Natural coarse aggregate (kg/m^3)	Recycled coarse aggregate (kg/m^3)		Replacement ratio of recycled coarse aggregate
						Recycled clay brick aggregate (60%)	Recycled concrete & mortar aggregate (40%)	
RAC2	0.55	297.5	538.3	520.2	312.4	729.0		70%
RAC3	0.40	237.5	600.9	520.2	312.4	729.0		70%

Bidirectional woven flax fabric (360 g/m^2) was used to reinforce the cylinders. Flat coupon tensile test in accordance with ASTM D3039-M08 [20] was conducted to obtain the material mechanical properties of the FFRP. Prior to testing, aluminum tabs of 40 mm long and 20 mm wide were tabbed on two ends of the coupons to avoid premature failure of FFRP coupon ends. The average ultimate tensile strength, tensile strain, and elastic modulus of five tensile coupon tests were measured through flat coupon tensile test, as shown in Table 4.

Table 4. Average results of FFRP coupon tests

Number of FFRP layers	Number of specimens	Thickness (mm)	Tensile stress (MPa)	Tensile strain (%)	Elastic modulus (GPa)
3	5	1.85	85.1	2.59	3.68
6	5	3.69	81.3	2.94	3.22
9	5	5.54	69.3	3.16	2.66

2.3. Experimental process

All the specimens were tested under monotonic axial compression using a high-stiffness servo-hydraulic compressional testing machine with a displacement-control constant rate of 0.2 mm/min, in accordance with ASTM C39. For each specimen, four axial strain gauges and four hoop strain gauges were symmetrically installed 90° apart on the surface at the middle-height of the specimens to monitor the axial strain and hoop strain, respectively; and another four axial strain gauges were symmetrically installed 180° apart on the surface at both ends of the specimens to monitor the axial strain of the FFRP tube at its end-region. The axial displacement was measured by built-in linear variable displacement transducers (LVDTs) of compressional testing machine. The load, vertical displacement, axial and hoop strains of FFRP tubes were all recorded during the test. Fig 2 shows the test set-up and instrumentation.

Fig 2. Test set-up and instrumentation

3. Results and discussion

3.1. General observation

The typical failure mode of FFRP-RAC-CBA is shown in Fig 3. In general, all the tube encased concrete cylinders failed with a single crack due to the rupture of the outer FFRP tube in its longitudinal direction. After removed the outer tube, the concrete core was fully crushed. The confined concrete core damaged more seriously with higher confinement level. In other words, the crushing degree of concrete core after failure was heavier for specimens with larger thickness of FFRP tubes. Moreover, no distinct difference in the failure mode was observed for the tube encased concrete with different sizes.

(a) (b)

Fig 3: Typical failure modes: (a) failed specimen (medium size), and (b) the crushed concrete core

3.2. Test analysis

3.2.1. Axial compressive stress-strain relationships

The axial stress versus axial and hoop strain curves for confined and unconfined medium-sized (i.e. 150 mm in diameter and 300 mm in height) cylinders are shown in Fig 4. The axial strains were obtained from the readings of the LVDTs and the hoop strains were averaged from the readings of the four hoop strain gauges mounted at the surface of the FFRP tubes. Unless otherwise specified, the axial compressive strains of the cylinders are defined to be negative, while hoop tensile strains of the cylinders are defined to be positive in the figures.

Generally, the stress-strain curves of all the confined cylinders showed approximately a triple-section pattern which can be divided into an initial linear stage and a nonlinear second stage connected by a transition zone. The two stages can be determined geometrically by two key points: the transitional point (TP) and the ultimate point (UP) on the curve. Based on these, the curves be classified into two types due to the distinct difference of the second nonlinear stage: (1) the curve with an initial ascending linear stage followed by a relatively small stiffness ascending nonlinear second stage (Fig 5(a)); and (2) the curve with an initial ascending linear stage followed by a descending nonlinear second stage (Fig 5 (b)). However, it should be pointed out here that unlike the typical flax FRP confined natural aggregate concrete, the transition zones of all the FFRP confined RAC-CBA specimens are very long. Compared with FFRP tube confined natural aggregate concrete (its typical axial compressive stress-strain curve can be found in Ref. [31]), the long transition zone in FFRP tube confined RAC-CBA can be attributed to the use of recycled aggregate and the brick aggregate which may decrease the dilation behavior of FFRO tube confined concrete. Further studies are needed to better understand the dilation behavior of FFRP tube confined RAC-CBA. In the first ascending stage, both the two types of axial stress-strain curves of the confined cylinders developed with a large slope, which was in agreement with that of the unconfined cylinders within the elastic range. Once the FFRP tube was activated to confine the concrete, the curve entered the transition zone and developed to the TP. After the transition zone near the TP, then the curve entered the second nonlinear stage and propagated sustainably until the failure of specimen at UP. For the type I curve, the compressive stress at UP was higher than that at TP, while the compressive stress of type II curve at UP was less than that at TP, which was resulted from the different confinement level (i.e. can be reflected by the confinement effectiveness (defined as ultimate strength of confined concrete to the peak stress of unconfined concrete) and the confining pressure (defined as $f_l = 2f_{frp}t_f/D$) of specimens. For example, specimen RC2F9-M with high confinement level (9 layers of FFRP) had type I axial stress-strain curve, while specimen RC2F3-M with low confinement level (3 layers of FFRP) had type II axial stress-strain curve. Both specimens have the medium size. Obviously, the most distinct characteristic of the triple-section stress-strain curves of the FFRP confined RAC-CBA was at the second nonlinear stage. The nonlinear trend in the second stage was more salient with lower confinement level as shown in Fig 5. For example, RC3F3-M with lower confinement level (3 layers of FFRP) exhibited high level of nonlinear (i.e. highly curved) second stage, compared to RC3F6-M with the higher confinement level (6 layers of FFRP), while the second non-linear stages of RC2F9-M and RC3F9-M with 9 layers of FFRP were relatively gentle. In other words, the nonlinear second

stage of the triple-section stress-strain curve of the FFRP confined RAC-CBA was resulted from the low confinement level of the cylinder. In addition, the unconfined RAC-CBA cylinder had higher compressive strain and smaller Poisson ratio than that of normal concrete cylinder due to the low-strength RAs with high crushing index.

Thus, unlike the typical bilinear axial compressive stress-strain relationships of FRP confined natural aggregate concrete, the triple-section axial stress-strain curve with a much longer transition zone and a nonlinear second stage was one of the most distinct differences between FRP confined NAC and the FRP confined RAC-CBA.

(a) Specimens with concrete strength of 27.5 MPa (RC2) (b) Specimens with concrete strength of 32.8 MPa (RC3)

Fig 4. Axial stress versus axial and hoop strain curves

(a) Type I (2) Type II

Fig 5. Types of axial stress-strain curves.

3.2.2. Ultimate condition

The experimental results are listed in Table 5. The axial stress and the corresponding strain at transitional point is defined as f_{ct} and ε_{ct}, respectively, while the axial stress and the corresponding strain at ultimate point is defined as f_{cu} and ε_{cu}, respectively; f'_{co} and ε'_{co} is the compressive strength and strain, respectively; and the ultimate hoop strain at rupture of FRP is defined as ε_{hu}; $f_{l,a}$ is the actual ultimate confinement pressure which depends on the rupture of the FFRP.

Generally, FFRP confinement achieved increase of ultimate strength and ductility of the tube confined concrete cylinders. For medium sized specimens with concrete strength of 27.5 MPa (RC2), the 3 layers, 6 layers and 9 layers of FFRP led to 5%, 19% and 42% increase in the ultimate strength, respectively, while the higher increase (17%, 33% and 51%, respectively) were recorded in specimens with the same FFRP layers but a higher concrete strength of 32.8 MPa (RC3). The ultimate axial strain, ε_{cu}, at UP, ranged from 1.62% to 3.02% for medium sized specimens with concrete strength of 27.5 MPa (RC2) and ranged from 1.86% to 2.69% for medium sized specimens with concrete strength of

32.8 MPa (RC3), which increased significantly with an increase in the thickness of the FFRP tubes. The increase of transitional strain at TP was evident as well, compared to ε'_{co}. It indicated that FFRP enhanced the ductility of the tube confined concrete cylinders. It should be noted that the ultimate hoop strain at failure, ε_{hu}, was mostly lower than that obtained from the FRP coupon tests, which can be attributed to: (a) the non-uniform deformation of cracked concrete; and (b) the stress state in the FFRP tube was not a strictly pure tension condition as that for the flat coupon tension tests, as explained by Matthys et al.[21].

Table 5: Summary of test results

Specimen	f'_{co} (MPa)	ε'_{co} (10^{-2})	f_{ct} (MPa)	$\frac{f_{ct}}{f'_{co}}$	ε_{ct} (10^{-2})	$\frac{\varepsilon_{ct}}{\varepsilon'_{co}}$	f_{cu} (MPa)	$\frac{f_{cu}}{f'_{co}}$	ε_{cu} (10^{-2})	$\frac{\varepsilon_{cu}}{\varepsilon'_{co}}$	ε_{hu} (10^{-2})
RC2F0-M	27.54	0.48	-	-	-	-	-	-	-	-	-
RC2F3-M	27.54	0.48	29.00	1.05	0.68	1.42	25.02	0.91	1.62	3.38	2.11-
RC2F6-M	27.54	0.48	32.82	1.19	0.70	1.46	30.57	1.11	2.82	5.88	3.05
RC2F9-M	27.54	0.48	37.27	1.35	1.02	2.13	39.08	1.42	3.02	6.29	3.20
RC3F0-M	32.84	0.54	-	-	-	-	-	-	-	-	-
RC3F3-M	32.84	0.54	38.49	1.17	0.60	1.11	23.20	0.71	1.86	3.44	1.74
RC3F6-M	32.84	0.54	43.54	1.33	0.73	1.35	32.82	1.00	2.62	4.85	2.87
RC3F9-M	32.84	0.54	49.47	1.51	0.82	1.52	46.82	1.43	2.69	4.98	3.11

4. Conclusions

This paper investigated stress and strain behavior of nature flax FRP tube encased recycled aggregate concrete containing partially clay brick aggregate under uni-compression with different RAC-CBA strength and FFRP layers. This study reveals that:

(1) The use of clay bricks aggregates with high crushing index led to a large compressive strain and a low Poisson ratio of RAC-CBA. FFRP tube confinement had significantly enhancement on both strength and ductility of the tube confined RAC-CBA. With an increase in FFRP tube thickness, the ultimate compressive strength of the confined RAC-CBA increased. All FFRP-RAC-CBA cylinders failed by rupture of the FFRP tube in the tube longitudinal direction.

(2) The FFRP confined RAC-CBA showed a triple-section curve in their axial compressive stress-strain responses unlike the typical bilinear stress-strain curves of FFRP confined natural aggregate concrete, the FFRP tube confined RAC-CBA showed a longer transition zone, which was the distinct difference between FFRP tube confined RAC-CBA and FFRP tube confined natural aggregate concrete.

References

[1]. Department of Transportation Federal Highway Administration. Transportation applications of recycled concrete aggregate-FHWA state of the practice national review 2004. Washington DC, USA; 2004.

[2]. Marsh E. Civil infrastructure systems materials research support at the national science foundation. Cem Concr Compos 2003; 25(6): 575-86.

[3]. RILEM. Specifications for concrete with recycled aggregates. Task Force 1, Mater Struct 1994; 27(173), 557-559.

[4]. Yang, Y. F.; and Han, L. H. Experimental behavior of recycled aggregate concrete filled steel tubular columns. J Constr Steel Res 2006, 62(12), 1310–1324.

[5]. Poon, C. S.; Shui, Z. H.; and Lam, L. Effect of microstructure of ITZ on compressive strength of concrete prepared with recycled aggregates. Constr Build Mater 2004, 18(6), 461–468.

[6]. Nixon PJ. Recycled aggregate concrete as an aggregate for concrete-a review. Mater Struct 1978; 11(6), 371-8.

[7]. BCSJ. Study on recycled aggregate and recycled aggregate concrete. Concr J 1978; 11(6), 371-8.

[8]. Poon, C. S.; Kou, S. C.; and Lam, L. Use of recycled aggregated in moulded concrete bricks and blocks. Constr Build Mater 2002; 16(5), 281-289.

[9]. Debieb F.; Kenai, S. The use of coarse and fine crushed bricks as aggregate in concrete. Constr Build Mater 2008; 22(5), 886-893.

[10]. Huang L, Yin P, Yan L, Kasal B. Behavior of hybrid GFRP-perforated-steel tube encased concrete under uniaxial compresison. Compos Struct 2016; DOI: 10.1016/j.compstruct.2016.02.016.
[11]. Gao C, Huang L, Yan L, Ma G, Xu L. Compressive behavior of CFFT with inner steel wire mesh. Compos Struct 2015; 133: 322-330.
[12]. Islam, M. M.; Choudhury, M. S. I.; Abdulla, M.; and Amin, A. F. M. S. Confinement effect of fiber reinforced polymer wraps in circular and square concrete columns. 4th Annual Paper Meet and 1st Civil Engineering Congress (2011), the Institution of Engineers (IEB), Dhaka, Bangladesh, 359-362.
[13]. Xiao, J.Z.; Huang, Y.J.; Yang, J.; and Zhang, C. Mechanical properties of confined recycled aggregate concrete under axial compression. Constr Build Mater 2012; 26(1), 591-603.
[14]. Yan, L.; Chouw, N.; Jayaraman, K. Flax fibre and its composites - A review. Composites Part B 2014;56:296-317.
[15]. Yan, L.; Chouw, N. Experimental study of flax FRP tube encased coir fibre reinforced concrete composite column. Construction and Building Materials 2013; 40, 1118-1127.
[16]. Yan, L.; Chouw, N.; Jayaraman K. Effect of column parameters on flax FRP confined coir fibre reinforced concrete. Construction and Building Materials 2014; 55, 299-213.
[17]. Yan, L.; Chouw, N. Dynamic and static properties of flax fibre reinforced polymer tube confined coir fibre reinforced concrete. Journal of Composite Materials 2014;48(13):1595-1610.
[18]. Yan, L.; Chouw, N. A comparative study of steel reinforced concrete and flax fibre reinforced polymer tube confined coconut fibre reinforced concrete beams. Journal of Reinforced Plastics and Composites 2013; 32(16):1-10.
[19]. Yan, L.; Chouw, N. Natural FRP tube confined fibre reinforced concrete under pure axial compression: A comparison with glass/carbon FRP. Thin-Walled Structures 2014; 82:159-169.
[20]. Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. ASTM D3039/D 3039M. American Society for Testing and Materials (ASTM): West Conshohocken, PA, USA, 2008.
[21]. Matthys, S.; Taerwe, L.; Audenaert, K. Tests on axially loaded concrete columns confined by fiber reinforced polymer sheet wrapping. ACI Spec. Publ. 1999, 188, 217-228.

Author:
Junior Professor Dr. Libo Yan l.yan@tu-braunschweig.de
libo.yan@wki.fraunhofer.de

Technische Universität Braunschweig
Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz (iBMB)
Fachgebiet Organische Baustoffe und Holzwerkstoffe
Hopfengarten 20
38102 Braunschweig

Zentrum für leichte und umweltgerechte Bauten ZELUBA®
Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Wilhelm-Klauditz-Institut WKI
Bienroder Weg 54 E
38108 Braunschweig

Heine, S., Ludwig, H-M.

Additive Fertigung von Bauteilen im Extrusionsverfahren - Rezepturentwicklung

1. Einleitung und Stand der Forschung

Die Nutzung der Additiven Fertigung im Bauwerksmaßstab erfordert aufgrund der Bauteilgröße und heterogenen Materialzusammensetzungen ein Umdenken in Bezug auf Abbindeprozesse und Materialförderraten und der daraus resultierenden Herstellungsgeschwindigkeiten von zementgebundenen Bauteilen. Anders als bei konventionellen Betonherstellungstechnologien wird bei der Additiven Fertigung, speziell der Extrusionstechnologie, das Objekt schichtenweise hergestellt und im Idealfall zu einem homogenen Bauteil verbunden. Die größte Herausforderung ist es, die Werkstoffrezeptur auf das jeweilige Druckverfahren abzustimmen und dadurch die

- ***Extrudierbarkeit*** und Platzierung des Materials sowie die
- ***Bebaubarkeit*** der einzelnen Schichten zu gewährleisten.

Dazu ist eine zeitabhängige genau definierte Änderung der rheologischen Eigenschaften der Werkstoffrezeptur erforderlich. Einerseits muss das Material förderbar sein, d.h. eine gute Verarbeitbarkeit zwischen Mischeinheit und Extruderschnecke im Druckkopf aufweisen. Andererseits ist nach dem Verlassen der Druckeinheit ein guter Zusammenhalt und eine ausreichende Bebaubarkeit notwendig, um das Eigengewicht und die folgenden Schichten tragen zu können. Dies erfordert eine hohe Grünstandsfestigkeit nach kurzer Zeit, damit das Bauteil auch im frischen Zustand die Form schalungsfrei und ohne Stützkonstruktionen beibehält. Somit müssen zwei grundsätzlich gegensätzliche Materialzustände zeitlich miteinander in Einklang gebracht werden, um sowohl die Extrudierbarkeit als auch die Bebaubarkeit zu gewährleisten. Es ergeben sich daraus abgeleitet folgende Materialanforderungen, die in Tabelle 1 anhand des Materialstroms bzw. des Druckprozesses eines Betondruckers (vom Mischer über den Druckkopf zum Bauteil/Bauraum) dargestellt sind. Der Stand der Forschung wird im Folgenden anhand der beiden zentralen Größen – Extrudierbarkeit und Bebaubarkeit – beschrieben.

Materialstrom	(1) Mischer ⟶ (2) Druckkopf	⟶ (3) Bauteil/Bauraum
Material-anforderungen	**Extrudierbarkeit** - Pumpfähigkeit ohne Entmischen - Kontinuierlicher Förderstrom ohne Abreißen - Formastabile Platzierung des Materialstranges	**Bebaubarkeit** - Materialstrang muss Eigengewicht und das der folgenden Schichten tragen können - Hohe Grünstandfestigkeit - Höhe Viskosität

Tabelle 1: Materialanforderungen druckbarer Betone in Abhängigkeit der Materialstromposition.

Extrudierbarkeit gedruckter Betone

Ein methodisches Vorgehen, um die Extrudierbarkeit von gedruckten Betonen zu bestimmen, ist bisher nicht bekannt. Das Ziel ist es, einen kontinuierlichen Förderstrom bei einer definierten Fördergeschwindigkeit zu erreichen, ohne dass es zu Blockaden, Entmischungen oder einem Abreißen des Förderstromes nach Austritt aus dem Druckkopf kommt. In [1] wurden die Auswirkungen von unterschiedlichen Mischungszusammensetzungen bzgl. der Extrudierbarkeit untersucht. Hierzu wurde das Sand/Bindemittelverhältnis (75/25 M.-%) in 5 M.-%-Schritten verändert. Der

Sandgehalt wurde reduziert, während der Bindemittelgehalt gleichermaßen erhöht wurde. Durch die Zugabe von 1 bis 2 M.-% Fließmittel (bezogen auf den Zementgehalt) wurde bei einem Sand/Bindemittelverhältnis von 65/35 M.-% eine ausreichende Extrudierbarkeit ohne Blockaden o.ä. im Leitungssystem erreicht. Ab einem Sand/Bindemittelverhältnis von mehr als 65/35 M.-% stellte sich eine Entmischungsneigung ein, die auf den erhöhten Sandgehalt zurückgeführt wurde. Der Einfluss der Kornform auf die Extrudierbarkeit wurde nicht untersucht.

Bebaubarkeit gedruckter Betone

In [2] wurde ein additiv gefertigter faserverstärkter, hochfester Beton entwickelt, der über eine Düse im Extrusionsverfahren in den Bauraum eingebracht wird. Im Zuge des Projektes wurden neben dem additiv hergestellten Beton auch Probekörper für die Prüfung der Druckfestigkeit hergestellt. Es zeigte sich bei identischen Betonrezepturen, dass der gedruckte Beton eine um ca. 20 % geringere Druckfestigkeit als der konventionell hergestellte Beton aufweist. Nach [2] ist das Ergebnis auf Hohlräume, die während des Druckvorgangs zwischen den einzelnen Schichten entstanden sind, zurückzuführen. Entscheidend beeinflusst werden die Fließgrenze und dadurch die Grünstandsfestigkeit eines additiv hergestellten Frischbetons außerdem durch den Volumenanteil von Gesteinskörnung und Bindemittelleim im Stoffraum, dem Zement- und Wassergehalt sowie der Packungsdichte. Darüber hinaus sind die Kornform und Kornzusammensetzung des Korngemisches weitere Einflussfaktoren [3].

2. Versuchsdurchführung

Ziel des F&E-Projekts ist es, textilbewehrte Bauteile automatisiert im Extrusionsverfahren herzustellen, um so die Produktivität der additiven Fertigung im Bauwesen zu erhöhen. Hierzu wurden ein Laborextruder (Abbildung 1) und eine Druckportalanlage (Abbildung 2) entwickelt.

Abbildung 1: Laborextruder (links) und Bedienoberfläche (rechts) mit Einstellvariation der Extruder- (VE), Tisch- (VT) und Pumpgeschwindigkeit (VP)

Der Laborextruder dient zur Voruntersuchung von geeigneten oder optimierten Mischungszusammensetzungen (MZ) hinsichtlich Extrudierbarkeit und Bebaubarkeit im Labormaßstab (Tabelle 1). Es sollen auch Prozessparameter, wie geeignete Fördergeschwindigkeiten, abhängig von gewählten MZ, optimiert werden. Über eine manuelle Bedienoberfläche kann die Extrusionsgeschwindigkeit (VE) und das Tempo, mit dem sich der Tisch (VT) unter dem Druckkopf bewegt wird, variiert werden, so dass die Form des Materialstranges maßgeblich beeinflusst werden kann. Die Bedienoberfläche zeigt dabei eine Prozentangabe. Bei 100 % beträgt die

Geschwindigkeit des Schneckenförderers 260 U/min. Der Extruder fördert bei dieser Einstellung ca. 2700 g pro Minute und der Tisch fährt mit 0,126 km/h.

Auf Basis der Ergebnisse am Laborextruder werden dann in Zukunft an der Druckportalanlage die optimierten MZ im Industriemaßstab unter realen Druckbedingungen getestet. Es wird untersucht, wie Mischungszusammensetzungen auf das Verfahren abgestimmt werden können, damit eine ausreichend hohe Grünstandsfestigkeit und Konturgenauigkeit des zu erstellenden Bauteils erreicht wird. Um die Stabilität der Bauteile zu erhöhen, wird während des Druckvorgangs zusätzlich eine textile Bewehrung automatisch und schichtenweise abgelegt.

Abbildung 2: Druckportalanlage (links) und Druckkopf mit automatischer Bewehrungseinlage (rechts)

Ausgangsmaterialien

Im aktuellen Forschungsprojekt wurden drei Zemente hoher Festigkeitsklasse verwendet, um eine ausreichende Entwicklung der Grünstandsfestigkeit zu erreichen. Die wichtigsten Kennwerte der Zemente sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Kennwerte der Zemente

Zementkennwerte	Zement Z1	Zement Z2	Zement Z3
Zementart	CEM I 52,5 N- SR3/NA	CEM II/A- M(S,LL) 52,5 R	CEM II/A-S 52,5 R
Dichte [g/cm³]	3,18	3,09	3,09
spez. Oberfläche [cm²/g]	3200	4430	4141
Druckfestigkeit [28 d] [N/mm²]	53,5	55,3	55,8
Biegezugfestigkeit [28 d] [N/mm²]	8,8	7,4	8,2

Bei der verwendeten Gesteinskörnung handelt es sich um eine Mischung aus Sand und Brechsand mit einem Größtkorn von 2 mm und einer Rohdichte ρ_{rd} von 2,65 g/cm². Die Rohdichten ρ_{rd} sind die Rohdichten der ofentrockenen Gesteinskörnung. Durch die

Zugabe von Brechsand soll die Verzahnung des Korngerüstes verbessert und somit indirekt die Bebaubarkeit der Materialstränge gesteigert werden.

Im Rahmen des Projektes wurde eine Referenzrezeptur (Tabelle 3) so optimiert, dass damit die Extrusion zementgebundener Massen am Laborextruder schalungsfrei möglich ist und somit die Grundlage für spätere Untersuchungen an der Druckportalanlage im Industriemaßstab gelegt wurde.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Referenzrezeptur

Ausgangsstoffe	Referenzrezeptur [kg/m^3]	Anteil am Feststoffgehalt [M.-%]
Zement	584	30
Sand (0/2)	876	45
Brechsand (0/2)	195	10
Flugasche	117	6
Kalksteinmehl	156	8
Silicastaub	19	1

Sieblinienoptimierung

Um den Einfluss der Packungsdichte und Sieblinienanpassung auf die additiv hergestellten Betone ermitteln zu können, wurde mit der Software 4C-Packing des Danish Technological Institut in einem vorgeschalteten Schritt die Packungsdichte theoretischer Kornverteilungen in Abhängigkeit ihrer entsprechenden Parametervariationen simuliert und optimiert. Das jeweilige Optimum aus den kombinierten Einzelfraktionen wurde mit praktisch durchgeführten Pyknometermessungen verglichen. Die Ergebnisse der Packungsdichtenoptimierungen bilden die Basis für die Sieblinienoptimierungen nach Funk und Dinger (F & D) [4].

Abbildung 3. Partikelgrößenverteilung der Referenzrezeptur.

In Abbildung 3 ist die Partikelgrößenverteilung der Referenzrezeptur dargestellt, sowie der jeweiligen Idealsieblinien verschiedener Betonarten nach Funk & Dinger. Die

Referenzrezeptur wurde durch gezielte Variation der Anteile der Ausgangsstoffe an die Idealparabel der dargestellten Exponenten nach Funk & Dinger angenähert.

Einstellung der rheologischen Eigenschaften
Um den Materialanforderungen hinsichtlich Extrudierbarkeit und Bebaubarkeit gerecht zu werden, ist ein zeitabhängiges Fließverhalten des Materialstranges erforderlich. Zur Einschätzung der Fließfähigkeit wurde die Konsistenz der hergestellten Referenzrezeptur nach DIN EN 1015-3 geprüft. Die Bestimmung der Konsistenz erfolgt unmittelbar nach dem Mischen der Komponenten. Das angestrebte Ausbreitmaß lag bei 180 mm (Konsistenzklasse: Plastischer Mörtel, 140 mm bis 200 mm). Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde der Anteil am Feststoffgehalt [M.-%] der Zusatzstoffe gleichgehalten. Aufbauend auf der festgelegten Referenzrezeptur sollten für jeden Zement im Anschluss durch eine geeignete Variation und Kombination von Fließmittel und/oder Beschleuniger Eigenschaftsverbesserungen hinsichtlich Extrudierbarkeit und Bebaubarkeit am Laborextruders eingestellt werden. Da für den Wassergehalt keine Vorgaben existierten, wurde zu Beginn ein w/z-Wert von 0,45 festgelegt. Ziel dabei war es, zunächst zu überprüfen, ob mit dem festgelegten w/z-Wert die Extrusion des Mörtels überhaupt durchführbar ist. In den Fällen, wo mit dem w/z-Wert Startwert kein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt werden konnte, wurde die Wassermenge in einem iterativen Prozess so angepasst, dass die gewünschten rheologischen Eigenschaften erreicht wurden. Die Einstellung des optimalen Wasser-Bindemittel-Wertes wurde für alle drei Zemente durchgeführt. Hieraus ergaben sich drei extrusionsfähige Referenzmischungen (Ref_Z1, Ref_Z2 und Ref_Z3).

3. Ergebnisse
Im Folgenden werden die Untersuchungsergebnisse zur Optimierung der Referenzrezeptur anhand der beiden zentralen Größen – Extrudierbarkeit und Bebaubarkeit – vorgestellt.

Extrudierbarkeit
Wie bereits erläutert, wurde ein Start-w/z-Wert von 0,45 gewählt. Die erste Begutachtung nach dem Anmischen ergab, dass der Mörtel deutlich zu steif war und ein Extrusionsvorgang nicht möglich war. Aus diesem Grund erfolgte eine Erhöhung des w/z-Wertes auf 0,55. Die Konsistenz war anschließend deutlich plastischer und ein erster Extrusionsvorgang konnte realisiert werden. Es ist zu erkennen, dass der Materialstrang sehr inhomogen ist. Zum einen ist er im mittleren Bereich abgerissen und weist deutliche Höhenunterschiede auf. Andererseits ist auch die Breite des extrudierten Formlings nicht gleichmäßig.

Abbildung 4. Extrudierter Materialstrang (w/z=0,55; VE=40 %; VT=100 %)

Die Ergebnisse zeigen, dass mit dem oben gewählten w/z-Wert kein zusammenhängender und homogener Förderstrom extrudiert werden konnte. Aus diesem Grund wurde der w/z-Wert erneut um 0,10 erhöht.

Abbildung 5. Extrudierter Materialstrang (w/z=0,65; VE=30%; VT=100 %)

Es ist erkennbar, dass der Mörtel deutlich homogener ist und ein zusammenhängender Materialstrang gedruckt werden konnte. Auf beiden Seiten ist ein Mörtelsaum erkennbar. Da der Druckkopf nicht komplett bündig auf der Schalplatte auflag, floss ein gewisser Teil vorbei. Weiterhin fällt auf, dass die Höhe des Materialstranges schwankt. Die Ursache ist auf den Herstellungsprozess zurückzuführen. Der Frischmörtel musste stets manuell in das Fallrohr des Trichters gedrückt werden. Je nach eingebrachter Intensität trat in der Folge unterschiedlich viel Material aus dem Extruder heraus. Dieses Problem konnte jedoch im Laufe der Untersuchungen durch die gewonnene Erfahrung im Umgang mit dem Laborextruder eliminiert werden. Mit der Referenzrezeptur und einem w/z-Wert von 0,65 konnte ein Frischmörtel eingestellt werden, der den Anforderungen aus Tabelle 1 gerecht wurde. Das an diesem Frischmörtel durchgeführte Ausbreitmaß ergab 180 mm. Bei dieser Konsistenz war eine hohe Fließfähigkeit bei gleichzeitig ausreichender Formstabilität gegeben. Folglich wurde ein Zielwert für das Ausbreitmaß von 180 mm für alle weiteren Rezepturen definiert. Während der ersten Extrusionsversuche wurden zusätzlich die Geschwindigkeit der Tischplatte (VT) und die Fördermenge des Druckkopfes (VE) variiert, um die optimalen Einstellungen für einen zusammenhängenden Materialstrang herauszuarbeiten. Aufbauend auf den ersten Erkenntnissen wurde für alle drei Zemente in einem iterativen Prozess der optimale w/z-Wert bestimmt. In Abb. 5 ist der Materialstrang der Referenzrezeptur Ref_Z2 dargestellt. Es wird deutlich, dass es durch das iterative Einstellen des w/z-Wertes gelungen ist, einen Mörtel zu konzeptionieren, der eine sehr homogene Zusammensetzung besitzt. Weiterhin konnte der Mörtelsaum aus den ersten Extrusionsversuchen eliminiert werden.

Abbildung 6. Extrudierter Materialstrang (w/z=0,65; VE=40 %; VT=100 %)

Bebaubarkeit
Durch Variation und Kombination von Fließmitteln und/oder Beschleunigern wurden Eigenschaftsverbesserungen hinsichtlich Extrudierbarkeit und Gründruckfestigkeitsentwicklung ermittelt. Der Fließmittelgehalt von 0,30 M.-% (FM03) sowie der Beschleunigergehalt von 3,0 M.-% (BE30) (bezogen auf den Zementgehalt) wurden auf die drei Referenzmischungen Ref_Z1, Z2, Z3) übertragen. Die Gründruckfestigkeitsentwicklung konnte mit einem angepassten digitalen Druckkraftmessgerät ermittelt werden. Abbildung 7 zeigt exemplarisch anhand von Zement Z3 (Referenzmischung „Ref_Z3"), dass die Gründruckfestigkeiten der hier additiv und ohne das Einbringen von Verdichtungsenergie hergestellten Materialstränge mit 0,05 N/mm² bis 0,3 N/mm² mit denen von konventionell hergestellten Rüttelbetonen vergleichbar sind [sh40]. Das beste Ergebnis wurde unter Beachtung einer ausreichenden Extrudierbarkeit bei einem Fließmittelgehalt von 0,30 M.-% (FM03) sowie einem Beschleunigergehalt von 3,0 M.-% (BE30) (bezogen auf den Zementgehalt) erreicht. Dies konnte auch bei den Rezepturen mit den anderen Zementen beobachtet werden.

Abbildung 7: Entwicklung der Gründruckfestigkeiten (Zement Z3 ohne/mit Zusatzmittel).

4. Zusammenfassung

Das Extrusionsverfahren bietet großes Potenzial im Bereich der additiven Fertigung von Betonbauteilen. Dabei ist die Entwicklung geeigneter Mischungszusammensetzungen für das jeweilige Verfahren eine entscheidende Voraussetzung für den Erfolg dieser noch jungen Betontechnologie. Die im vorliegenden Beitrag dargestellte iterative Herangehensweise des im Labormaßstab erarbeiteten Mischungsentwurfes zeigt anhand der beiden zentralen Eingangsgrößen Extrudierbarkeit und Bebaubarkeit, welche Herausforderungen bei der Konzeption eines geeigneten Materials zu überwinden sind.
Zentraler Schwerpunkt lag auf der rheologischen Optimierung der Mischungszusammensetzung für das Extrusionsverfahren. Zusätzlich sind die Packungsdichteoptimierung sowie die Sieblinienanpassung als auch die Variation und Kombination von Additiven wichtige Bausteine, um die gewünschten Eigenschaftsverbesserungen hinsichtlich Extrudierbarkeit und Bebaubarkeit zu erreichen.
Das wesentliche Ziel der Rezepturentwicklung einer druckbaren Mischungszusammensetzung konnte im Labormaßstab erreicht werden. Zusätzlich konnten erste wichtige Prozessparameter wie die Förder- (VE) und Druckgeschwindigkeit (VT) für die Einstellung der Druckportalanlage im Industriemaßstab ermittelt werden.

Literaturverzeichnis

[1] Le, T. T., Austin, S. A., Lim, S., Buswell, R. A., Gibb, A. G. F. & Thorpe, T., 2012. Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete. Materials and Structures, 45, S.1221-1232.

[2] Lim, S., Buswell, R., Le, T., Wackrow, R., Austin, S., Gibb, A. & Thorpe, T., 2011. Development of a viable concrete printing process. In: The 28th International Symposium on Automation and Robotics in Construction. Seoul, South Korea, 29.06.2011.

[3] Proske, T., 2007. Frischbetondruck bei Verwendung von selbstverdichtendem Beton. Dissertation: TU Darmstadt, Darmstadt.

[4] Funk, J.E. & Dinger, D.R., 1994. Predictive Process Control of Crowed Particulate Suspensions. Kluwer Academic Publishers, Boston/Dortrecht/London.

Ansprechpartner:

M. Sc. Sebastian Heine sebastian.heine@uni-weimar.de

Bauhaus-Universität Weimar
F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Professur „Werkstoffe des Bauens“
Coudraystr. 13 B
99421 Weimar

Hirsch, T., Stephan, D.

Modification of Properties of Cement at Early Age for Application in 3D Printing

1. Introduction

Population growth and increasing life standards lead to a raising demand of resources. On the other hand, a reduction of environmental footprint of mankind is needed for a more sustainable and environmentally friendly society. One of the big contributors to carbon dioxide emission and consumption of resources is the building sector [1–3], which leads to a huge pressure to achieve innovation in building technology.

One possibility could be the use of 3D printing also in building operations, as it has already enhanced the manufacturing processes in other fields. It is believed that 3D printing in building sector will shorten the workflow, because of computer aided design and scheduling of infrastructures including buildings, bridges etc. In addition, more efficient use of materials could lower the demand of resources.

The major problem of 3D printing in construction materials is the workability of the printed material [4,5]. A good workability is needed for the fabrication by machines. After extrusion, the material must develop stiffness on a fast rate since no supporting moulds like formwork should be used. These requirements lead to the need of re-evaluating the possible factors that may influence the workability of a cement paste at early ages and its extension down to early minutes. One factor influencing the early age cements behaviour is the added sulfate quantity in cement [6–10]. Lowering the sulfate quantity leads to faster setting and possibly further changes in properties of cement which are desirable for 3D printing.

2. Experimental Program

2.1. Raw Materials

Experiments were conducted with a Portland cement clinker, a natural anhydrite (sample name *Anh*) and a flue gas desulfurization (FGD) gypsum (*Gyp*); all provided by Opterra Zement GmbH.

Fig. 1: Particle size distribution of base materials determined by laser granulometry.

X-ray diffraction (XRD) on the three materials was performed with a PANalytical EMPYREAN. The clinker shows a phase composition typical for Portland cement clinker. *Gyp* contains in respect to Rietveld analysis 91 wt% gypsum ($CaSO_4 * 2H_2O$), and additionally calcite ($CaCO_3$), dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) and quartz (SiO_2). The

gypsum content of *Gyp* was also verified by thermogravimetry (TG) with a Netzsch TG 209 F3 Tarsus. XRD and TG results show that *Anh* sample is nearly pure anhydrite. The Portland cement clinker was ground batch-wise in a self-constructed ball mill. *Anh* and *Gyp* were ground with a planetary ball mill (Pulverisette 5, Fritsch GmbH). In both mills, steel grinding media was used. The particle size distributions of milled raw materials (Fig. 1) were determined using a Mastersizer 2000 of Malvern Industries. For the ground clinker, specific surface area after Blaine (EN 196-6.2010) was determined as (4100±100) cm^2/g. Same material was used in the study [11] (clinker *W* of that study has been used here).

2.2. Experimental Procedure

Ground clinker was either mixed with *Anh* or *Gyp*. An overheadroom shaker (REAX 20/12, Heidolph Instruments) was used for homogenisation of the dry mixes. Mass of samples while homogenisation was kept constant in every case.

The blends were mixed with deionized water at a water to cement ratio of 29 wt% to produce cement pastes (based on EN 196-3.2016). An automated Vicat testing device (ToniSET, ToniTechnik GmbH) with an ambient water bath temperature was used throughout the experiments. Ultrasonic wave velocity and temperature in samples were examined by an Ultrasonic-Multiplex-Tester (IP-8, UltraTest GmbH).

3. Results and Discussion

Results of Vicat analysis performed on cement pastes based on clinker blended with *Anh* show an increase in setting time with rising *Anh* content (Fig. 2). This is in accordance with the data in the literature, which shows a slower reaction of cement and its constituent tricalcium aluminate with rising sulfate addition [6–11]. Also, at 0.05 wt% SO_3 with respect to clinker, slowing down of the setting is detected.

Fig. 2: Setting of cement paste (blend of clinker powder with anhydrite powder) with respect to changing amount of SO_3. Development observed with Vicat method.

Fig. 3: Setting of cement paste (blend of clinker powder with anhydrite or FGD gypsum powder) with respect to changing amount of SO_3. Development observed with Vicat method.

Samples with addition of sulfate in form of *Gyp* were also examined by Vicat method (Fig. 3 and 4). At every examined SO_3 concentration, *Gyp* retards the setting less compared to the same SO_3 concentration from *Anh*. This result is in contradiction to other investigations [11–13]. The results of [12,13] are not completely comparable with the current study because they only examine SO_3 concentrations above 2 wt% SO_3. Additionally, their natural anhydrite contains nearly 9 wt% gypsum and more than 10 wt% other impurities [13]. Analysis of [11] are better comparable, because the same anhydrite and gypsum were used as in the recent study. A possible explanation of this apparent contradiction to [11] could be the soluble quantities and rates of dissolution of calcium sulfate hydrates. On the other hand, quantity or reactivity of tricalcium aluminate in the clinkers could be different.

Fig. 5 shows the influence of amount of SO_3 from *Anh* on ultrasonic velocity. The velocity of ultrasonic waves is proportional to the strength of the transmitting medium. Therefore, a higher ultrasonic velocity is an indicator for a higher strength value of the medium. The velocity curves start all approximately in the same range and all show initially rising slopes. In first hours, the slope of samples with lower sulfate content is in most cases higher than for a sample with higher sulfate content. However, a higher strength development is observed for lower sulfate content, which is in accordance to Vicat analyses. The time phase of increasing slope is followed by a reduction in slope and a second increase. The reduction in slope is more pronounced in sulfate richer samples. At approximately 7 hours, the velocity curves cross each other and the trend with respect to SO_3 content reverses. Now, a higher sulfate content results in higher ultrasonic velocity and therefore higher strength. These observations are qualitatively consistent with [11].

Most samples show a slow increasing in ultrasonic velocity till 100 h. Only the sample with 2 wt% SO_3 decreases in ultrasonic velocity after approximately 24 h. This decline

occurs partially continuously but abrupt decreases are obvious at approximately 33 h and 90 h. This behaviour is typical for the formation of small cracks in the sample due to shrinkage. The cements commercially produced out of this clinker (certainly another batch of clinker) show the same partially abrupt reduction of ultrasonic velocity. The commercial cements have higher SO_3 contents as the samples examined here. Furthermore, only the sample presented here with highest SO_3 content shows the decrease of velocity. Hence, the reduction of ultrasonic velocity is possibly caused by a higher SO_3 content.

The temperatures of the samples were simultaneously measured while performing ultrasonic velocity measurements using same device (Fig. 6). All samples show a steep rise of temperature after casting. Thereafter, the temperatures drop, and a second peak is generated. The temperature development up to 1 or 2 h are likely not to be interpreted because it is strongly influenced by small variations in mixing procedure of cement powder with water and casting of samples. However, measured data depicts clear trends after this time. With rising SO_3 content, the maximum of second peaks shift to later times and the width of the peaks reduces. For all samples except that with 2 wt% SO_3, the height of the second peak is also positively correlated to the SO_3 content. For SO_3 content 0.3 wt% and 0.5 wt% the temperature signal gets nearly constant after 14 h. This is considered as an analytical artefact.

Apparently, a strong exothermic reaction is retarded by the rising SO_3 addition. Likely, this reaction is the precipitation of C-S-H, which is the main contributor of strength of Portland cement stone. Therefore, the blends with earlier strength development also show the second temperature peak at earlier times. Furthermore, in calorimetry for comparable peak assemblages, this second peak is commonly interpreted as the C-S-H formation [14]. Probably, the second rise of ultrasonic velocity slope is also due to the formation of C-S-H at higher rate.

Fig. 4: Setting of cement paste (blend of clinker powder with anhydrite or FGD gypsum powder) with respect to changing amount of SO_3. Development observed with Vicat method.

Fig. 5: Ultrasonic velocity in cement paste (blend of clinker powder with anhydrite powder) changing with time and amount of SO_3.

Fig. 6: Ultrasonic velocity and temperature in cement paste (blend of clinker powder with anhydrite powder) changing with time and amount of SO_3.

The ultrasonic velocity curves of samples of clinker blended with *Gyp* start apparently also all in the same range and the slopes are increasing (Fig. 7). Unlike the addition of *Anh*, the steepest slope at the beginning is found for samples rich in SO_3, which leads to higher ultrasonic velocity. This result is also remarkable in respect to Vicat analysis, in which the samples with lowest SO_3 showed the fastest setting (Fig. 3 and 4). The most likely interpretation of the results is that the analysis via Vicat needle penetration and ultrasonic running time are not perfectly comparable for low strengths. The early structural build up, which leads to a large penetration resistance, not necessarily is efficient for transmitting ultrasonic waves.

Fig. 7: Ultrasonic velocity in cement paste (blend of clinker powder with FGD gypsum powder) changing with time and amount of SO_3.

Fig. 8: Ultrasonic velocity in cement paste (blend of clinker powder with FGD gypsum powder) changing with time and amount of SO_3.

Ultrasonic curves of *Gyp* blended samples show like *Anh* blended samples a decrease in slope and a second slope increase after some time. The slope decrease is lower in samples with low SO_3 content, the slope does not decrease but is apparently constant before the second increase. Ultrasonic curves cross each other in the time frame of 1 to 2 h. After that, the slopes are only decreasing, and curves cross at approximately 10.5 h which leads to the same final trend like for *Anh* blended samples: For both kinds of samples, higher sulfate content means higher ultrasonic velocity. After 30 h, the ultrasonic velocities are nearly equal in samples with same SO_3 content, no matter if the SO_3 is from *Anh* or *Gyp*.

Likewise, the temperature development in *Gyp* based cement pastes have comparable shape to *Anh* blended ones but the trends are apparently different (Fig. 8). The temperatures also show a steep rise in beginning and a second intense peak. The height of the second peak rises with decreasing SO_3 content. This trend is reversed to the *Anh* blended samples. Additionally, a shift of peak position and change in width are not detected. The temperature curve of the sample with 0.5 wt% SO_3 does not fit to the other results. So, it is assumed that the temperature measurement was faulty for this sample. The succeeded measurements are few and cover only a small concentration range. Hence, more experiments are required to verify the trends found.

4. Conclusions

Variation of setting of a ground clinker is possible by blending it with powders of calcium sulfate hydrates. Natural anhydrite and FGD gypsum slow down the hydration in the whole examined concentration ranges. Setting time can be adjusted by both, choice of type and amount of sulfate source.

5. Acknowledgements

The presented work was done as part of the project BauProAddi (FKZ: 03XP0122A), which was funded by German Federal Ministry of Education and Research. We are thankful for this financial support. Besides that, Ms. Charline Gruhn and Mr. Falk Martin are acknowledged for their diligent and effective support of the laboratory work.

References

[1] D.J. Gielen, Building Materials and CO_2: Western European emission reduction strategies, 1997.

[2] F. Meggers, H. Leibundgut, S. Kennedy, M. Qin, M. Schlaich, W. Sobek, M. Shukuya, Reduce CO_2 from buildings with technology to zero emissions, Sustainable Cities and Society 2 (2012) 29–36.

[3] A. Ruuska, T. Häkkinen, Material Efficiency of Building Construction, Buildings 4 (2014) 266–294.

[4] R. Wolfs, F.P. Bos, T. Salet, Early age mechanical behaviour of 3D printed concrete: Numerical modelling and experimental testing, Cement and Concrete Research 106 (2018) 103–116.

[5] G. Ma, L. Wang, A critical review of preparation design and workability measurement of concrete material for largescale 3D printing, Front. Struct. Civ. Eng. 22 (2017) 673.

[6] H. Minard, S. Garrault, L. Regnaud, A. Nonat, Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum, Cement and Concrete Research 37 (2007) 1418–1426.

[7] S. Pourchet, L. Regnaud, J.P. Perez, A. Nonat, Early C_3A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate, Cement and Concrete Research 39 (2009) 989–996.

[8] A. Quennoz, Hydration of C_3A with Calcium Sulfate Alone and in the Presence of Calcium Silicate. dissertation, Lusanne, 2011.

[9] S. Kumar, C. Kameswara Rao, Effect of sulfates on the setting time of cement and strength of concrete, Cement and Concrete Research 24 (1994) 1237–1244.

[10] W. Lerch, The Influence of Gypsum on the Hydration and Properties of Portland Cement Pastes, Chicago, 1946.

[11] T. Hirsch, D. Stephan, Vicat and ultrasonic measurements on sulfate source varied Portland cements for 3D printing, in: E. Horszczaruk, D. Stephan, T.-S. Han (Eds.), Proceedings of the International Conference on Sustainable, Environmentally Friendly Construction Materials, 2018, pp. 29–34.

[12] S. Tsimas, G. Delagrammatikas, A.J. Papageorgiou, G.N.T. Tzouvalas, Evaluation of industrial by-products for the control of setting time of cements, in: Cement and Concrete Technology in the 2000 s. Second International Symposium, Istanbul, 2000.
[13] G. Tzouvalas, N. Dermatas, S. Tsimas, Alternative calcium sulfate-bearing materials as cement retarders, Cement and Concrete Research 34 (2004) 2113–2118.
[14] L. Xu, P. Wang, G. Zhang, Calorimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of Portland cement–calcium aluminate cement mixtures, J Therm Anal Calorim 110 (2012) 725–731.

Authors:

Tamino Hirsch t.hirsch@tu-berlin.de
Dietmar Stephan

TU Berlin
Building Materials and Construction Chemistry TIB1-B4
Gustav-Meyer-Allee 25
13355 Berlin
Germany

Published in:
Proceedings of Ibausil, 20th International Conference of Building Materials, 12th – 14th September 2018, Weimar, Germany / F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar.

Nolte, N., Varady, P. A., Krauss, H.-W., Lowke, D.

Schichtenverbund bei der additiven Fertigung – Einflussgrößen und Verfahrensvergleich

1. Einleitung

Die Additive Fertigung (AF) ermöglicht die automatisierte Herstellung nahezu beliebig geformter Bauteile aus Beton auf der Grundlage digitaler Entwürfe. In der jüngsten Vergangenheit wurde in zahlreichen Publikationen das große Potenzial der AF im Bauwesen aufgezeigt. Die grundsätzlichen Vorteile additiver Fertigungsverfahren sind in einer hohen Produktivität individuell gefertigter Bauteile bei gleichzeitig hoher Formfreiheit sowie effizientem Ressourceneinsatz zu sehen. Zudem führt die automatisierte Bauteilherstellung zu einer verbesserten Prozesskontrolle und somit zu einer höheren Bauteilqualität.

Für das Bauwesen relevante AF-Verfahren lassen sich grundsätzlich in extrusionsbasierte Verfahren [2], [3], [6], [11], [17], Partikelbettechniken [1], [10], [19], auf Gleitschalungstechnik basierende Verfahren [7] sowie spritzbetonbasierte Auftragsverfahren [13], [14] einteilen. Derzeit finden Extrusionsverfahren weltweit die meiste Beachtung. Um die genannten Potenziale bestmöglich auszunutzen, müssen aus materialtechnologischer Sicht die Herausforderungen, die sich a) aus dem Herstellungsprozess sowie b) dem charakteristischen schichtweisen Materialauftrag ergeben, gelöst werden.

Herstellungsbedingt werden gegenläufige Anforderungen an die rheologischen Eigenschaften der verwendeten Materialien gestellt, die sich aus dem Auftragsprozess einerseits sowie einem vorgeschalteten Pumpprozess andererseits ergeben. Die Anforderungen an die rheologischen Eigenschaften werden in [5] detailliert behandelt.

2. Schichtenverbund

Beim schichtweisen Materialauftrag besteht eine der Herausforderungen in der Sicherstellung sowohl guter mechanischer Eigenschaften als auch guter Dauerhaftigkeitseigenschaften der produzierten Bauteile. Dazu muss zunächst ein guter Verbund zwischen den benachbarten Materialschichten sichergestellt werden (Vermeidung sog. „Cold Joints“). Einen großen Einfluss auf die Verbundeigenschaften hat neben den rheologischen Eigenschaften des Betons (Strukturaufbaugeschwindigkeit) auch die Zeitspanne zwischen dem Auftrag zweier aufeinander folgenden Materialschichten [12] [18]. Dieser Aspekt wird in [4] näher betrachtet. In Abhängigkeit von der Erstarrungs- bzw. Erhärtungsgeschwindigkeit des eingesetzten Betons sowie der Materialauftragsgeschwindigkeit ergibt sich ein kritisches Zeitfenster für den Auftrag der nachfolgenden Schicht. In ersten Versuchen von [20] konnte gezeigt werden, dass zudem der Verzahnung (Makrorauheit) der benachbarten Schichten in diesem Zusammenhang eine entscheidende Rolle zukommt. Neben dem Einhalten des kritischen Zeitfensters kann diese auch durch eine erhöhte kinetische Energie des Materials erzielt werden.

3. Shotcrete 3D Printing

Am Digital Building Fabrication Laboratory (DBFL) [13], [14] der TU Braunschweig wird derzeit das Shotcrete 3D Printing (SC3DP) entwickelt. Das SC3DP-Verfahren bedient sich der Spritzbetontechnologie (Nasspritzverfahren) und ermöglicht die automatisierte

schalungslose Herstellung geometrisch komplexer Betonbauteile. Ähnlich wie bei extrusionsbasierten AF-Methoden besteht das SC3DP aus einem Pump- sowie Auftragsprozess, sodass grundsätzlich vergleichbare rheologische Anforderungen an das Material gestellt werden. Analog zur Extrusion kann der Materialauftrag zum einen vertikal und schichtweise erfolgen. Darüber hinaus bietet das SC3DP jedoch die Möglichkeit, den Neigungswinkel der Düse zu verändern, sodass der Materialauftrag in jede Raumrichtung erfolgen kann. Die beim SC3DP an der Düse zugegebene Druckluft bewirkt ein Zerreißen sowie eine Beschleunigung des Materials. Die hohe kinetische Energie des gespritzten Materials führt zu einer guten Verdichtung bzw. zu einer guten Verzahnung benachbarter Schichten nach dem Auftrag. Daraus resultiert u.a. ein großes Potenzial des SC3DP-Verfahren hinsichtlich der Vermeidung von Cold Joints. Zudem bietet die Nutzung der Spritzbetontechnologie das Potenzial eines kontinuierlichen räumlichen Bauteilaufbaus, was der Bildung von Cold Joints bereits prozessseitig entgegenwirkt.

4. Untersuchungen

4.1. Zielsetzung

In den hier vorgestellten Untersuchungen sollen die Potenziale und Herausforderungen des SC3DP im Vergleich zum Extrusionsprozess verdeutlicht werden. Insbesondere soll der Einfluss wichtiger Prozessparameter auf die Verbundeigenschaften charakterisiert werden. Als Grundlage dienen Penetrationstests, Festigkeitsuntersuchungen sowie Aufnahmen in einem Mikrocomputertomographen (CT) zur Charakterisierung der Gefügeeigenschaften in der Verbundzone.

4.2. Ausgangsmaterial

Für die Analyse der verfahrenstechnischen Einflüsse beim SC3DP- und Extrusionsverfahren auf die Frisch- und Festbetoneigenschaften sowie die Verbundfestigkeit benachbarter Materialschichten kam ein polymermodifizierter Spritzmörtel (SPCC, MC Bauchemie Müller) zum Einsatz (Tab. 1).

Tab. 1: Zusammensetzung der für die Versuchsreihe verwendeten Betonrezeptur.

Zement	Puzzolan	Silicastaub	Sand	Wasser
500 [kg/m³]	160 [kg/m³]	25 [kg/m³]	1180 [kg/m³]	160 [kg/m³]

Das Bindemittel setzt sich aus Portlandzement (CEM I 52,5 R nach DIN EN 197-1) sowie verschiedenen puzzolanischen Zusatzstoffen zusammen. Als Gesteinskörnung wurde ein Quarzsand mit Größtkorn 2 mm eingesetzt. Weitere Komponenten sind: Schwindreduzierer (15 kg/m³), Chromatreduzierer (5 kg/m³), Redispersionspulver (5 kg/m³), pulverförmiges PCE-Fließmittel (5 kg/m³), Mikrofasern aus Polypropylen (3 kg/m³) sowie Erstarrungsbeschleuniger (BE) auf Basis von Aluminiumhydroxysulfat (2,5%, 5,0%, 7,5% bezogen auf die Zementmenge). Der äquivalente w/z-Wert betrug 0,27.

4.3. Probenherstellung und –lagerung

Die Untersuchungen zum Einfluss der beiden AF-Verfahren auf die mechanischen Eigenschaften sowie die Verbundfestigkeit fanden am DBFL statt. Zum Vergleich wurden dazu wandartige Probekörper sowohl mittels Extrusion als auch mittels SC3DP aus zehn Materialschichten hergestellt. Während Pumpprozess, Schlauchlänge und –durchmesser gleichblieben, wurden Robotergeschwindigkeit und Fördermenge so eingestellt, dass mit beiden AF-Verfahren eine vergleichbare Schichthöhe von ca. 20 mm erzielt wurde (Gesamthöhe ca. 200 mm). Sowohl die Höhe der einzelnen Schichten als auch damit zusammenhängend die Gesamthöhe der Probekörper streuten leicht (Extrusion:

mittlere Schichtdicke, 19,9 mm bei einer Standardabweichung von 1,6 mm; SC3DP: mittlere Schichtdicke, 18,6 mm bei einer Standardabweichung von 1,4 mm). Zudem bildet sich aufgrund der verfahrensbedingten hohen kinetischen Energie des Materials beim SC3DP eine vergleichsweise breite Bahn aus (SC3DP: 140 mm; Extrusion: 80 mm).

Das Material wurde jeweils in Chargen von 30 – 50 l in einem Planetenmischer angemischt und mittels Scheckenpumpe zum Spritz- bzw. Extrusionskopf gepumpt (Schlauchinnendurchmesser: 35 mm; Schlauchlänge: 20 m). Beim SC3DP wurden lineare scheibenartige Versuchskörper mit einer Länge von ca. 1000 mm hergestellt. Aufgrund der deutlich geringeren Bahnbreite wurden dagegen beim Extrusionsprozess quadratische kastenförmige Grundprobekörper mit einer Kantenlänge von ca. 400 mm produziert, sodass eine gute Formstabilität im frischen Zustand gewährleistet werden konnte.

Abb. 1: Schematische Darstellung der Grundprobekörper, der Einteilung eines Spritzstreifens in Streifenmitte und Randbereiche sowie der Entnahmestellen der Prismen für die Festigkeitsuntersuchungen. Die Prismen wurden vertikal (V) und horizontal (H) aus dem oberen (H1), dem mittleren (H2), dem unteren Teil (H3) sowie in Querrichtung (HQ) entnommen.

Die Grundprobekörper wurden zwei Stunden nach Fertigstellung mit einer Plastikfolie abgedeckt und für sieben Tage bei Raumtemperatur gelagert. Nach sieben Tagen wurden prismatische Körper (120 x 25 x 25 mm³) für die Biegezug- und Druckfestigkeitsprüfungen entnommen (Abb. 1) und bei 20°C und wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert. Bei der Entnahme der Prismen wurde sichergestellt, dass die Verbundschicht bei jedem Prisma genau mittig angeordnet ist. Zudem wurden für die Untersuchungen im CT Bohrkerne (d = 30 mm) über die gesamte Höhe des Grundprobekörpers entnommen sowie prismatische Probekörper (120 x 25 x 25 mm³) in Querrichtung (HQ in Abb. 1). Stellvertretend für die konventionelle Herstellung mit Schalung und Vibrationsverdichtung wurde eine Referenzprobe nach EN 196 hergestellt und gelagert. Die Penetrationsversuche erfolgten an gesondert gefertigten linearen Versuchskörpern (Länge 700 mm), bestehend aus drei übereinanderliegenden Materialschichten (Gesamthöhe ca. 60 mm).

4.4. Untersuchung der Frisch- und Festbetoneigenschaften

Zur Beschreibung des Erstarrungs- und Erhärtungsverhaltens im sehr jungen Alter wurden Penetrationsversuche (Spritzbeton-Penetrometer von Mecmesin) durchgeführt, wobei die einzelnen Messwerte aus bis zu zehn Einzelwerten gemittelt wurden. Mit Hilfe der gemessenen Eindringwiderstände wurde in Anlehnung an [8] die Fließgrenze bestimmt. Begleitend wurden die Frischbetonkennwerte Ausbreitmaß, Ansteifverhalten (Entwicklung Ausbreitmaß über die Zeit), Luftporengehalt und Frischbetontemperatur vor und nach dem jeweiligen Prozess bestimmt.

Die Biegezug- sowie Druckfestigkeitsprüfungen an den Mörtelprismen erfolgten nach 14 und 28 Tagen. Abb. 2 zeigt die Anordnung der Verbundschichten für die Biegezugversuche. Bei den horizontal entnommenen Prismen wurde darauf geachtet, dass die Verbundzone immer in Probenmitte angeordnet wurde. Da die Probekörper nach 28 Tagen im Vergleich zu denen nach 14 Tagen nur leicht höhere sowie vergleichbare Festigkeitswerte zeigten (Biegezugfestigkeit: 7,5 N/mm² nach 28 Tagen ggü. 7,4 N/mm² nach 14 Tagen; Druckfestigkeit: 59,3 N/mm² nach 28 Tagen ggü. 56,9 N/mm² nach 14 Tagen) werden im Folgenden nur die Festigkeiten im Alter von 14 Tagen vorgestellt.

Vertikal entnommene Proben (V)

Horizontal entnommene Proben (H)

Abb. 2: Schematische Darstellung der Anordnung der Verbundschichten im 3-Punkt-Biegezugversuch: vertikal (links) und horizontal (rechts) entnommene Probekörper.

Aus allen Grundprobekörpern wurden jeweils zwei Bohrkerne (d = 30 mm) über die volle Probekörperhöhe sowie jeweils ein prismatischer Probekörper (120 x 25 x 25 mm³) in Querrichtung entnommen und in einem Mikrocomputertomographen (phoenix v|tome|x s) mit 150 kV/230 µA gescannt. Die Auflösung (Voxelgröße) betrug 36 µm. Aus den CT-Scans wurde mittels phoenix datos|x 2 (GE Sensing & Inspection Technologies GmbH, Wunstorf, Deutschland) die 3D-Gefügestruktur rekonstruiert und mit VGStudio 2 in RAW-Files überführt. Die weitere Bildverarbeitung wurde mit Matlab 2017a vorgenommen. Mit Hilfe eines eigens entwickelten Skripts wurden Luftporen und Feststoffe mit einem Schwellwertverfahren segmentiert und der mittlere Gesamt-Luftporenanteil in jeder Materialschicht berechnet. Zusätzlich wurde der Luftporenanteil jeder segmentierten Schicht (Segmenthöhe = Voxelgröße) bestimmt. Insgesamt wurden je Probe mehr als 5500 Segmente analysiert.

5. Ergebnisse

5.1. Frischbetonversuche

Sowohl unmittelbar nach dem Mischen als auch nach dem Pump- und Auftragsprozess wurde ein Ausbreitmaß von 45 cm bzw. 44 cm bestimmt. Die Reduzierung des Ausbreitmaßes über die Zeit (zwischen 10 und 60 Minuten) betrug nach dem Mischen ca. 18% und nach dem Auftragsprozess ca. 11%. Der Luftporengehalt wurde durch den Pump- und Auftragsprozess reduziert (5,8% nach dem Mischen ggü. 4,4% nach dem Auftragsprozess).

5.2. Penetrationsversuche

Abb. 3, links stellt die Ergebnisse der Penetrationsversuche von SC3DP gefertigten und extrudierten Proben ohne Zugabe von BE gegenüber. In selbiger Abbildung wird zudem das unterschiedliche Erstarrungsverhalten zwischen Randbereich und Streifenmitte für SC3DP-Proben beschrieben. Abb. 3, mittig vergleicht dagegen das Erstarrungsverhalten der Randbereiche sowie Streifenmitte SC3DP gefertigter Proben unter Verwendung von BE (2,5% bezogen auf die Zementmenge). In Abb. 3, rechts ist darüber hinaus der Einfluss unterschiedlicher BE-Dosierungen auf das Erstarrungsverhalten von SC3DP gefertigten Proben dargestellt.

Abb. 3: Links: Ergebnisse der Penetrationsversuche von Extrusions- sowie SC3DP-Probekörpern (Mitte und Randbereich), mittig: Entwicklung der Fließgrenze in Streifenmitte und in den Randbereichen für eine BE-Dosierung von 2,5% (alle Proben mit SC3DP gefertigt), rechts: Einfluss der BE-Dosierung auf die Entwicklung der Fließgrenze.

Die Ergebnisse der Penetrationsversuche lassen ein sehr unterschiedliches Materialverhalten der mittels SC3DP und Extrusion gefertigten Proben erkennen. Im Vergleich wird bei den SC3DP-Proben ein höherer Eindringwiderstand (Fließgrenze) gemessen, wobei der Eindringwiderstand nach ca. 70 Minuten stark ansteigt (Abb. 3, links). Zudem wurden im Randbereich der Längsseiten (vgl. hierzu Abb. 1) der SC3DP-Proben eine geringere Fließgrenze im Vergleich zur Streifenmitte gemessen, was auf eine inhomogene Materialverteilung über den Querschnitt hindeutet. Zudem geht aus Abb. 3, mittig hervor, dass ein niedrigeres Niveau der Fließgrenze sowie ein verlangsamtes Erstarrungsverhalten in den Randbereichen im Verhältnis zur Mitte des Spritzstreifens auch nach Zugabe von BE für SC3DP gefertigte Proben vorliegt. Erwartungsgemäß führte eine Erhöhung der BE-Zugabemenge zu einem beschleunigten Erstarrungsverhalten, was durch die Ergebnisse der Penetrationsversuche in Abb. 3, rechts verdeutlicht wird.

Ursache für die Unterschiede zwischen SC3DP gefertigten und extrudierten Proben könnte die verfahrensbedingte höhere kinetische Energie des Materials für SC3DP-Proben sein, welche beim Auftreffen des Materials auf die vorhandene Materialschicht eine bessere Materialverdichtung bewirkt. Die Folge könnte eine größere Packungsdichte der Partikel sein. Die damit einhergehenden kleineren Porenräume können von den Hydratationsprodukten schneller überbrückt werden, sodass ein schnellerer Strukturaufbau resultiert und somit ein schnellerer Anstieg des Erstarrungsverhaltens [9], [15], [16].

5.3. Gefügeuntersuchungen

In Abb. 4 ist exemplarisch das Ergebnis zweier CT-Scans (segmentweise ermittelter Luftporenanteil über die Probekörperhöhe) an Bohrkernen aus SC3DP gefertigten sowie extrudierten Grundprobekörpern dargestellt, welches als repräsentativ für alle weiteren Proben betrachtet werden kann.

Ersichtlich wird der für SC3DP gefertigte Proben grundsätzlich niedrigere Luftporenanteil (mittlerer Luftporenanteil: 1,6%) gegenüber extrudierten Proben (mittlerer Luftporenanteil: 3,3%). Allerdings zeigt die Auswertung der CT-Scans, dass bei beiden AF-Verfahren deutliche Gefügeinhomogenitäten auftreten, wie bspw. anhand der Verteilung der Luftporenanteile über die Bohrkernhöhe in Abb. 4, links deutlich wird. Bei beiden Verfahren sind signifikante Porositätsminima und -maxima im Bereich der Verbundzone zu erkennen (Abb. 4, rechts). Charakteristisch für extrudierte Proben sind markante Porositätsminima im Bereich der Verbundzone. Dagegen liegt für SC3DP gefertigte Proben ein signifikantes Porositätsmaximum unmittelbar oberhalb bzw. Minimum unterhalb der Verbundzone vor. Der markante Porositätspeak in ca. 40 mm Höhe bei der extrudierten

Probe in Abb. 4, links stellt eine Ausnahme dar. Eine genaue Erklärung konnte nicht gefunden werden.

Abb. 4: Beispiele für aus CT-Scans berechnete Luftporenanteile über die Höhe des Grundprobekörpers (Bohrkern) für einen extrudierten und einen SC3DP Probekörper.

Die bessere Materialverdichtung infolge der höheren kinetischen Energie des Materials beim Auftreffen auf die vorhandene Materialschicht könnte zu einer verbesserten Partikelpackungsdichte bzw. einer geringeren Porosität SC3DP gefertigter Proben führen. CT-Scans in Querrichtung (vgl. Abb. 1) haben zudem eine Anreicherung grober Gesteinskörnung in Streifenmitte (ohne Abbildung) gezeigt, welche den schnelleren Anstieg der in den Penetrationsversuchen gemessenen Fließgrenze sein könnte.

5.4. Mechanische Eigenschaften und Verbundfestigkeit

Abb. 5 zeigt die Ergebnisse der Festbetonuntersuchungen (links: Biegezug-, mittig: Druckfestigkeit und rechts: Rohdichte) für die mit beiden AF-Verfahren sowie nach EN 196 hergestellten Probekörper (Referenz). Die Werte stellen Mittelwerte aus 2-9 Einzelmessungen dar.

Abb. 5: Ergebnisse der Festbetonuntersuchungen für die verschiedenen Herstellungsverfahren. Links: Ergebnisse der Biegezugversuche, mittig: Ergebnisse der Druckfestigkeitsversuche, rechts: Ergebnisse der Rohdichtemessungen.

Die mittels AF hergestellten Proben weisen nach 14 Tagen im Vergleich zur Referenzprobe (2,02 g/cm³) geringfügig bzw. deutlich erhöhte Rohdichten (Extrusion: 2,08 g/cm³, SC3DP: 2,19 g/cm³,) auf (Abb. 5, rechts). Die deutlich erhöhten Rohdichten für SC3DP gefertigte Probekörper (gemessen in Streifenmitte) spiegeln die vorherigen Ergebnisse aus den Penetrations- und CT-Untersuchungen wider. Erwartungsgemäß kommt es infolge der erhöhten Rohdichten zu einem Anstieg der Druckfestigkeiten (Abb. 5, mittig). Die Biegezugfestigkeitswerte korrelieren dagegen nicht mit der Erhöhung der Rohdichtewerte. So liegen die Biegezugfestigkeiten extrudierter Proben trotz leicht erhöhter Rohdichten deutlich unterhalb denen der Referenz. Dagegen weisen die SC3DP gefertigten Proben eine zur Referenz vergleichbare Biegezugfestigkeit auf (Abb. 5, links).

Der Einfluss der Verbundzone auf die mechanischen Eigenschaften beim schichtweisen Materialauftrag durch AF-Techniken wird anhand der Biegezugfestigkeiten für unterschiedliche Belastungsrichtungen der Verbundzone deutlich. Insbesondere für die extrudierten Proben mit vertikaler Anordnung der Verbundzone im 3-Punkt-Biegezugversuch (vgl. Abb. 2) beträgt die Biegezugfestigkeit im Vergleich zur Referenz gerade einmal 55% (Abb. 5, links). Die Druckfestigkeit wird dagegen durch die Lage der Verbundzone im Probekörper kaum beeinflusst. Dieses anisotrope Materialverhalten kann u.a. auf die Gefügeinhomogenitäten (Porositätsminima und -maxima) im Bereich der Verbundzone zurückgeführt werden (Abb. 4), die mit Hilfe von CT-Untersuchungen nachgewiesen wurden. Einen weiteren entscheidenden Einflussfaktor in Bezug auf die Verbundzonenmechanik bzw. die Vermeidung von Cold Joints stellt in diesem Zusammenhang die Verzahnung (Makrorauheit) zwischen den Materialschichten dar, die aufgrund der kinetischen Energie des Materials beim SC3DP deutlich ausgeprägter ist, vgl. [20].

6. Zusammenfassung

In den hier vorgestellten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass das SC3DP-Verfahren aufgrund seiner Besonderheiten zahlreiche Vorteile gegenüber anderen AF-Verfahren bietet. So wurde das besondere Potenzial zur Vermeidung von Cold Joints verdeutlicht, welches auf einer erhöhten Materialverdichtung infolge der kinetischen Energie beim Auftragsprozess basiert. Zudem konnte gezeigt werden, dass die mit dem SC3DP-Verfahren erzielbaren mechanischen Kennwerte im Bereich konventionell mittels Schalung und Rüttelverdichtung hergestellter Betone liegen. Es wird jedoch auch deutlich, dass weiterhin großer Forschungsbedarf zur Klärung der grundlegenden Wirkungsmechanismen sowie der Material-Prozess-Interaktionen besteht. Insbesondere der Einfluss von Prozess- und Materialparametern auf die Gefügeinhomogenitäten und das anisotrope Materialverhalten ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.

7. Ausblick

Zukünftig wird die Klärung der inhomogenen Materialverteilung und des damit einhergehenden unterschiedlichen Erstarrungs- und Erhärtungsverhaltens des Spritzstreifens in Randbereich und Streifenmitte Gegenstand der Forschung sein. In diesem Zusammenhang soll eine Quantifizierung der unterschiedlichen Materialbestandteile in den jeweiligen Bereichen mithilfe einer Segmentierung der CT-Aufnahmen erfolgen. Zudem werden die Auswirkungen der Gefügeinhomogenitäten auf die Festigkeit und weitere wichtige Betoneigenschaften im höheren Betonalter untersucht. Der langsamere Anstieg der Fließgrenze in den Randbereichen des Bauteils kann vor allem vorteilhaft für die Verbundfestigkeit angrenzender, nachträglich applizierter Materialbahnen bzw. Bauteilbereiche sein, sodass die gezielte Nutzung des Ansteifverhaltens untersucht wird. So könnte bspw. bei der Fertigung von Überhängen zu einem späteren Zeitpunkt ein guter Verbund erzielt sowie die Oberflächenbearbeitung in einem nachgelagerten Produktionsschritt ermöglicht werden.

Darüber hinaus gilt es zur Vermeidung von Cold Joints das kritische Zeitfenster für den Materialauftrag mittels SC3DP, welches u.a. in hohem Maße von der BE-Dosierung abhängig ist, zu untersuchen. Der Materialauftrag innerhalb dieses Zeitfensters ist von großer Bedeutung, da er zu einer verfahrensabhängigen Verzahnung (Rauheit) zwischen den aneinandergrenzenden Materialschichten führt. Ergebnisse zum Einfluss unterschiedlicher Zeitabstände zwischen der Fertigung zweier aufeinander folgender Schichten auf die Verbundeigenschaften sowie die Verzahnung benachbarter Materialschichten werden in [4] gezeigt werden.

8. Literatur

[1] Fromm, A. (2014).: *3D-Printing zementgebundener Bauteile – Grundlagen, Entwicklung und Verwendung*, Dissertation, Universität Kassel.

[2] Henke, K. et al.: *Additive Manufacturing of Building Elements by Extrusion of Wood Concrete*, In: Proc of the World Conf on Timber Eng WCTE (2016), Wien.

[3] Khoshnevis, B.: *Automated construction by contour crafting-related robotics and information technologies*, Autom in Const 13 (2004), pp. 5-19.

[4] Kloft, H. et al.: *Additive Manufacturing of concrete elements by Shotcrete 3D Printing (SC3DP)*, Constr Build Mater (2018) (eingereicht).

[5] Krauss, H.-W.: et al. *Additive Fertigung mit Beton,* ibausil 2018. 20. Internationale Baustofftagung,12.-14.09.2018, Weimar.

[6] Lim, S. et al.: *Developments in Construction-Scale Additive Manufacturing Processes*, Autom in Constr 21 (2011), pp. 262-268.

[7] Lloret-Fritsch, E. (2016).: *Smart Dynamic Casting – a digital fabrication method for non-standard concrete structures*, Dissertation, ETH Zürich.

[8] Lootens, D. et al.: *Yield stress during setting of cement pastes from penetration tests*, Cem Con Res 39 (2009), pp. 401-408.

[9] Lowke, D.: *Thixotropy of SCC*, Cem Con Res 104 (2018), pp. 94-104.

[10] Lowke, D. et al.: *3D-Drucken von Betonbauteilen durch selektives Binden mit calciumsilikatbasierten Zementen*, ibausil 2015. Band 1, S. 1113-1120.

[11] Nerella V. N. et al.: *3D-Drucktechnologie für die Baustelle*, BetonWerk International 4 (2016), S. 36-41.

[12] Nerella, V. N. et al.: *Mirco- and macroscopic investigations on the interface between layers of 3D-printed cementitious elements*, Intern Conf Adv in Constr Mater and Syst. Chennai, India, RILEM Publ 2017, pp. 557-565.

[13] Neudecker S. et al.: *A new robotic spray technology for generative manufacturing of complex concrete structures without formwork, Proc CIRP 43 (2016), pp. 333-338.*

[14] Nolte, N. et al.: *Entwicklung von Spritzbetonrezepturen mit steuerbaren Eigenschaften für die robotergestützte additive Fertigung von Betonbauteilen,* Spritzbeton-Tagung 2018, Alpbach.

[15] Perrot, A. et al.: *3D printing of earth-based materials*, Constr Build Mater 172 (2018), pp. 670-676.

[16] Perrot, A. et al.: *Structural built-up of cement-based materials used for 3D printing in concrete construction*, Cem Con Res 49 (2016), pp. 1213-1220.

[17] TU Eindhoven.: *3D Concrete Printing,* https://www.tue.nl/universiteit/faculteiten/bouwkunde/onderzoek/onderzoeksprogrammas/structural-design/research/research-areas-andchairs/concrete-research-areas/3d-concrete-printing/, Zuletzt eingesehen am: 20.02.2018.

[18] Wangler, T. et al.: *Digital concrete,* RILEM Techn. Letters 1 (2016), pp. 67-75.

[19] Weger, D. et al.: 3D *printing of concrete structures using the selective binding method*, 11th fib Intern PhD Symp in Civil Eng (2016), Univ Tokyo. pp. 403-410.

[20] Zareiyan, B., Khoshnevis, B.: *Effects of interlocking on interlayer adhesion and strength of structures in 3D printing of concrete,* Autom in Const 83 (2017), pp. 212-221.

Ansprechpartner

Niklas Nolte, M. Sc. n.nolte@ibmb.tu-bs.de
Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz
Beethovenstr. 52
38106 Braunschweig

Göbel, L.; Bos, C.; Schwaiger, R.; Osburg, A.

Korrelationen zwischen mikroskopischen und makroskopischen mechanischen Eigenschaften von polymermodifiziertem Beton

1. Einleitung

Mit den zunehmenden Anforderungen an Ingenieurbauwerke bezüglich ökonomischer und ökologischer Aspekte steigt der Bedarf an dauerhaften und nachhaltigen Baustoffen, die zugleich die Umsetzung von filigranen Bauwerken ermöglichen. Die Modifizierung mit thermoplastischen Polymeren stellt eine etablierte Methode dar, die Verarbeitbarkeit, chemische Beständigkeit und adhäsiven Eigenschaften von zementgebundenen Materialien zu verbessern [1]. Polymermodifizierte Mörtel und Betone (engl.: polymer-modified cement concrete, PCC) finden Anwendung als Instandsetzungsmaterial und in Oberflächenschutzsystemen, zunehmend aber auch als Konstruktionsbaustoff [2]. Um die PCC bei derartigen Aufgaben künftig statisch berücksichtigen und nachweisen zu können, ist es erforderlich, die Auswirkungen der Polymerzugabe auf das mechanische Verhalten zementgebundener Materialien zu kennen.

Die Bindemittelphase der PCC besteht aus zementären und polymeren Bestandteilen, die sich gegenseitig durchdringen [3]. Diese spezifische Mikrostruktur beeinflusst das makroskopische Verhalten der polymermodifizierten zementgebundenen Materialien. Für ein umfassendes Verständnis des Materialverhaltens ist das Wissen über den mikroskopischen Ursprung der makroskopischen Eigenschaften essentiell. Der vorliegende Beitrag beschäftigt sich daher mit der Frage, ob es möglich ist, einen Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften, die auf der mikroskopischen Materialebene bestimmt wurden, und den makroskopisch sichtbaren Eigenschaften herzustellen. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf dem elastischen und dem Verformungsverhalten, da sich dieses bei den PCC zum Teil deutlich von dem nichtmodifizierter zementgebundener Materialien unterscheidet [4, 5].

Für die Modifizierung des Bindemittels stehen mittlerweile eine Vielzahl thermoplastischer Polymere zur Verfügung, die sich hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, zugesetzten technischen Additive und der Lieferform unterscheiden. Im vorliegenden Beitrag wurden drei verschiedene Polymere berücksichtigt, die den Zementsteinen, Mörteln und Betonen in jeweils zwei unterschiedlichen Anteilen zugebenen wurden, um eine große Bandbreite der PCC zu erfassen.

2. Experimentelle Bestimmung der mikroskopischen und der makroskopischen mechanischen Eigenschaften der PCC

Im Folgenden werden die experimentellen Untersuchungen zu den elastischen und Verformungseigenschaften polymermodifizierter zementgebundener Materialien beschrieben. Die mikromechanischen Eigenschaften der Zementsteine wurden mittels Nanoindentation bestimmt. Die Elastizitätsmoduln und Längenänderungen der makroskopischen Probekörper (Zementstein, Mörtel, Beton) wurden durch genormte Standardtests bestimmt.

2.1 Materialien

Die Zementsteine, Mörtel und Betone wurden mit einem Portlandzement CEM I 42,5 R (Dyckerhoff) hergestellt. Für alle Mischungen wurde ein w/z-Wert von 0.40 eingestellt, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die Mörtel wurden mit Normsand hergestellt, während für die Betone Rheinkies mit einer maximalen Korngröße von 16 mm verwendet wurde. Das Masseverhältnis von Sand zu Zement betrug für die Mörtel 3,0. Das Masseverhältnis von Gesteinskörnung zu Zement variierte bei den Betonen zwischen 5,3 und 5,8 in Abhängigkeit vom Polymergehalt.

Für die Modifizierung des Bindemittels wurden drei verschiedene Polymere ausgewählt, die sich hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und der Lieferform unterscheiden, siehe Tabelle 1. Für die Zementsteine, Mörtel und Betone wurden jeweils die Polymer-Zement-Werte von 0,05 und 0,20 festgelegt, welche den Bereich praxisüblicher Polymergehalte umfassen. Zusätzlich wurde jeweils eine Referenzprobe, der keine Polymere zugegeben wurden, hergestellt.

Im weiteren Verlauf werden die Proben entsprechend der folgenden Benennung gekennzeichnet: *'Verwendetes Polymer – Polymer-Zement-Wert'*.

Tab. 1: Charakteristische Eigenschaften der verwendeten Polymere

Charakteristik	Polymer P1	Polymer P2	Polymer P3
Lieferform	Pulver	Dispersion	Dispersion
Chemische Zusammensetzung	Styren, Acrylsäureester	Styren, Acrylsäureester	Styren, Butadien, Acrylnitril
Feststoffgehalt [%]	99 ± 1	50 ± 1	51 ± 1
Mindestfilmbildungs-temperatur [°C]	5	30	16

2.2. Nanoindentation

Die mikromechanischen Eigenschaften der Zementsteine wurden mittels Nanoindentation bestimmt. Die vollständigen experimentellen Details der Untersuchungen sind in [6] zusammengefasst. Es wurden Zementsteinproben mit den Abmessungen 10 mm × 10 mm × 1 mm hergestellt. Deren Oberflächen wurden zunächst mit verschiedenen Schleifpapieren bis zur Körnung 4000 geschliffen und anschließend mit alkoholbasierter Diamantsuspension poliert, sodass weitgehend glatte Oberflächen erhalten wurden.

Die Versuche erfolgten mit dem Nanoindenter G200 (Keysight, Technologies, Inc.), der mit einer Berkovich-Spitze ausgestattet war, bei einer Temperatur von 25 °C und einer relativen Feuchte von 50 %. Bei einem Probealter von 28 Tagen wurden sogenannte Express-Tests auf jedem Probekörper durchgeführt, d.h. innerhalb von einer Stunde wurden bis zu 5000 Eindrücke in einem Bereich von 2 mm × 1 mm realisiert. Die mittlere Eindringtiefe lag bei 1 µm. Die erhaltenen kumulativen Verteilungsfunktionen wurden mittels statistischer Dekonvolution analysiert [7], sodass die Anzahl, Flächenanteile und Indentationsmoduln der einzelnen mechanischen Phasen erhalten werden konnten.

Darüber hinaus wurden Kriechversuche an den Zementsteinproben mit Hilfe des Nanoindenters durchgeführt. Pro Probekörper wurden acht Eindrücke aufgebracht. Die Kraft wurde mit einer Belastungsrate von 1 mN/s aufgebracht, bis eine Eindringtiefe von 1 µm erreicht wurde. Dann wurde die Kraft wurde für 220 Sekunden konstant gehalten, während die Verformung des Materials unter der Indenterspitze gemessen wurde. Anschließend erfolgte die Entlastung der Probe.

Die während der Haltephase gemessene Eindringtiefe der Indenterspitze $h(t)$ kann mit der Kontaktkriechfunktion $L(t) - L(0)$ folgendermaßen verknüpft werden [8, 9]:

$$L(t) - L(0) = L(t) - \frac{1}{M_0} = \frac{2a_u \Delta h(t)}{P_{max}}. \quad (1)$$

In Gleichung (1), bezeichnet a_u den Radius der Projektionsfläche zwischen Probe und indentierter Fläche, $\Delta h(t)$ die inkrementelle Eindringtiefe und P_{max} die aufgebrachte Last während der Haltephase. M_0 ist der Indentationsmodul, der mittels Nanoindentation bestimmt wurde. Der entsprechende Elastizitätsmodul E ergibt sich unter Kenntnis der Querdehnzahl ν durch: $E = M_0\,(1 - \nu^2)$.

2.3. Mechanische Untersuchungen mit makroskopischen Probekörpern

Die dynamischen Elastizitätsmoduln der Zementsteine, Mörtel und Betone wurden an 28 Tage alten Probekörpern durch die Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit nach DIN EN 12504-4 ermittelt [10]. Die Details sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tab. 2: Makroskopische mechanische Untersuchungen an polymermodifizierten zementgebundenen Materialien

	Zementstein	**Mörtel**	**Beton**
Probekörperform und -abmessungen	Prisma 1 cm ×1 cm ×6 cm	Prisma 4 cm ×4 cm ×16 cm	Zylinder h = 30 cm, d = 15 cm
Lagerungs-bedingungen	24 h bei 20 °C und 90 % r. F. in Schalung, anschließend unter Wasser	24 h bei 20 °C und 90 % r. F. in Schalung, anschließend unter Wasser	24 h bei 20 °C und 90 % r. F. in Schalung, dann 6 d unter Wasser, anschließend bei 20 °C und 65 % r. F.

Das Verformungsverhalten der makroskopischen Zementsteinprobekörper wurde mittels Schwindmessungen nach DIN EN 12617-4 [11] charakterisiert. Prismen mit den Abmessungen 40 mm x 40 mm x 160 mm wurden hergestellt. Die Längenänderungen ΔL in Bezug auf die Messlänge L_g = 160 mm wurden nach 2, 7, 14, 21 und 28 Tagen gemessen, sodass die Dehnungen ε wie folgt erhalten wurden:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L \times 1000}{L_g}. \quad (3)$$

3. Experimentelle Ergebnisse

3.1. Zusammenhang zwischen mikroskopischen und makroskopischen elastischen Eigenschaften polymermodifizierter zementgebundener Materialien

Die dynamischen Elastizitätsmoduln, die durch die makroskopischen Standardtests erhalten wurden, sind in Abb. 1 dargestellt. Es zeigte sich erwartungsgemäß, dass die Referenzprobe, die keine Polymere enthält, die größten Elastizitätsmoduln aufweist, sowohl auf der Ebene der Zementsteine als auch für die Mörtel und Betone. Mit steigendem Polymergehalt sinkt der E-Modul, was durch die geringe Steifigkeit der Polymere, der verzögerten Hydratationsreaktion durch Polymer-Zement-Interaktionen und durch eventuelle Lufteinschlüsse infolge von Reaktionen zwischen polymeren und mineralischen Bestandteilen begründet ist [5, 12]. Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Polymere auf die elastischen Eigenschaften zementgebundener Materialien ist für die Zementsteine und Mörtel deutlicher ausgeprägt als für die Betone, da bei letzteren der hohe Volumenanteil der Gesteinskörnung den Elastizitätsmodul weitgehend bestimmt. Es zeigte sich jedoch auch, dass Polymer P3 geringere Elastizitätsmoduln bewirkt als die Polymere P1 und P2, die jeweils aus Styren-Acrylat-Copolymeren bestehen. Polymer P3 besteht aus weicherem Styren-Butadien.

Abb. 1: Elastizitätsmoduln von polymermodifizierten Zementsteinen, Mörteln und Betonen

Durch die Untersuchungen mit dem Nanoindenter können die Indentationsmoduln der einzelnen mechanischen Phasen der verschiedenen Zementsteine erhalten werden [6]. Um die Vergleichbarkeit der elastischen Eigenschaften der Proben untereinander zu gewährleisten, wurden die gemittelten Indentationsmoduln berechnet, d.h. die Mittelwerte der Verteilungsfunktionen der Messwerte aus den Nanoindentationstests, siehe Abb. 2. Es zeigt sich, dass die Beobachtungen der makroskopischen mechanischen Untersuchungen durch die Tests mit dem Nanoindenter bestätigt werden können. So weist die unmodifizierte Referenzprobe den größten Indentationsmodul auf. Die Indentationsmoduln werden durch die Polymerzugabe deutlich reduziert, was ebenfalls bei den makroskopischen Elastizitätsmoduln bemerkbar war. Auch die

verstärkte Reduzierung des Indentationmoduls durch die Zugabe des Polymers P3 findet sich in den Ergebnissen der mikroskopischen Untersuchungen wieder. Dies verdeutlicht, dass der Einfluss unterschiedlicher Polymermodifizierungen und Polymergehalte auf die makroskopischen elastischen Eigenschaften polymermodifizierter zementgebundener Materialien anhand von Nanoindentationstests qualitativ abgeschätzt werden kann.

Abb. 2: Mittlere Indentationsmoduln der polymermodifizierten Zementsteinproben

3.1. Zusammenhang zwischen mikroskopischen und makroskopischen Verformungseigenschaften polymermodifizierter zementgebundener Materialien

Im Folgenden soll überprüft werden, ob ähnliche Korrelationen auch bezüglich der Verformungseigenschaften der Materialien erhalten werden können. Dafür werden zunächst die Schwindversuche, die mit makroskopischen Zementsteinproben durchgeführt wurden, ausgewertet (Abb. 3). Es zeigt sich, dass die polymermodifizierten Zementsteine ein deutlich ausgeprägteres Verformungsverhalten aufweisen als die Referenzprobe ohne Polymere.

Abb. 3: Längenänderungen der polymermodifizierten Zementsteine

Die Längenänderungen nehmen mit steigendem Polymergehalt zu. Die Zementsteine, denen Polymer P3 zugegeben wurde, zeigen ein stärker ausgeprägtes Schwindverhalten als die Proben mit P1 und P2. Während die elastischen Eigenschaften der beiden letztgenannten Zementsteine vergleichbar sind, zeigt sich, dass die Zementsteine mit Polymer P2 größere Längenänderungen aufweisen als die Zementsteine mit P1.

Ähnliche Erkenntnisse bezüglich des Verformungsverhaltens können aus den mikroskopischen Kriechtests mit dem Nanoindenter abgeleitet werden, siehe Abb. 4. Demnach weisen die polymermodifizierten Zementsteinproben ein deutlich ausgeprägteres Verformungsverhalten auf als die Referenzprobe, die keine Polymere enthält. Die Proben mit einem p/z-Wert von 0.05 zeigen geringere Verformungen als die Proben mit einem p/z-Wert von 0.20. Des Weiteren können die Aussagen bezüglich des Einflusses der Polymerart, die anhand der makroskopischen Untersuchungen getroffen wurden, bestätigt werden. Das Polymer P3 führt bei den Zementsteinproben zu höheren Werten der Kontaktkriechfunktion als die Polymere P1 und P2.

Die Nanoindentation bezieht sich auf lastabhängige Verformungen, während durch die Schwindmessungen lastunabhängige Verformungen charakterisiert werden. Dennoch lassen sich aus beiden Experimenten verallgemeinerungsfähige Aussagen bezüglich des Verformungsverhaltens polymermodifizierter zementgebundener Materialien ableiten, da die Schwind- und Kriechwerte nach Acker [13] stark miteinander korreliert sind.

Abb. 4: Kontaktkriechfunktionen der polymermodifizierten Zementsteine, bestimmt durch Kriechtests mit dem Nanoindenter

4. Zusammenfassung

Die elastischen und Verformungseigenschaften von polymermodifizierten zementgebundenen Materialien wurden sowohl auf der mikroskopischen als auch auf der makroskopischen Längenskala untersucht. Das mikromechanische Verhalten von Zementsteinen wurde durch die Nanoindentation charakterisiert. Für die Bestimmung der makroskopischen Materialeigenschaften wurden mechanische Standardtests

durchgeführt. Unabhängig von der betrachteten Materialebene führte die Polymermodifizierung erwartungsgemäß zu einer Reduzierung des Elastizitätsmoduls und zu einer Zunahme der Längenänderungen.

Im vorliegenden Beitrag konnte gezeigt werden, dass die Auswirkungen verschiedener Polymerarten und -zugabemengen auf den Elastizitätsmodul und das Verformungsverhalten von zementgebundenen Materialien mit Hilfe der Nanoindentationstests qualitativ abgeschätzt werden können. Diese Beobachtung kann zukünftig dazu beitragen, die Anzahl an zeit- und materialaufwändigen Experimenten mit makroskopischen Probekörpern zu reduzieren.

Danksagung

Das Projekt wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch das Graduiertenkolleg 1462 „Bewertung gekoppelter numerischer und experimenteller Partialmodelle im Konstruktiven Ingenieurbau“ finanziell unterstützt.

Ansprechpartner

M.Sc. Luise Göbel luise.goebel@uni-weimar.de

Prof. Dr.-Ing. Andrea Osburg
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystraße 11 A
99423 Weimar

M.Sc. Clémence Bos
Dr. rer. nat. Ruth Schwaiger
Karlsruher Institut für Technologie
Herrmann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Literatur

[1] Ohama, Y.: Handbook of polymer-modified concrete and mortars: properties and process technology. William Andrea, 1995.

[2] Dimmig-Osburg, A.: Innovations Based on PCC. Advanced Materials Research 687 (2013), S. 369–377.

[3] Dimmig, A.: Einflüsse von Polymeren auf die Mikrostruktur und die Dauerhaftigkeit kunststoffmodifizierter Mörtel (PCC). Dissertation, Bauhaus-Universität, Stark, J., Weimar, Germany, 2002.

[4] Flohr, A.; Dimmig-Osburg, A.: Study on the load-deformation behavior of modified cement concrete. Advanced Materials Research 687 (2013), S. 198–203.

[5] Göbel, L.; Pichler, B.; Osburg, A.: The mechanical performance of polymer-modified cement pastes at early ages: ultra-short non-aging creep tests and multiscale homogenization. Construction and Building Materials 173 (2018), S. 495–507.

[6] Göbel, L.; Bos, C.; Schwaiger, R. et al.: Micromechanics-based prediction of the elastic properties of polymer-modified cementitious materials using nanoindentation and semi-analytical modeling. Cement and Concrete Composites 88 (2018), S. 100–114.

[7] Ulm, F.-J.; Vandamme, M.; Bobko, C. et al.: Statistical Indentation Techniques for Hydrated Nanocomposites: Concrete, Bone, and Shale. Journal of the American Ceramic Society 90 (2007), Heft 9, S. 2677–2692.

[8] Zhang, Q.; Le Roy, R.; Vandamme, M. et al.: Long-term creep properties of cementitious materials: Comparing microindentation testing with macroscopic uniaxial compressive testing. Cement and Concrete Research 58 (2014), S. 89–98.

[9] Vandamme, M.; Tweedie, C. A.; Constantinides, G. et al.: Quantifying plasticity-independent creep compliance and relaxation of viscoelastic materials under contact loading. Journal of Materials Research 27 (2011), S. 302–312.

[10] Prüfung von Beton in Bauwerken - Teil 4: Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit; Deutsche Fassung EN 12504-4:2004.

[11] Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken - Prüfverfahren - Teil 4: Bestimmung des Schwindens und Quellens; Deutsche Fassung EN 12617-4:2002.

[12] Göbel, L.; Pichler, B.; Osburg, A.: Experimental analysis and micromechanics-based prediction of the elastic and creep properties of polymer-modified concrete at early ages. In: Taha, M. R. (Hrsg.): 16th International Congress on Polymers in Concrete 2018. Polymers for Resilient and Sustainable Concrete Infrastructure. ICPIC 2018, Washington D.C., USA, 29.04.-01.05., S. 37–47. Springer, 2018.

[13] Acker, P.: Why Does Ultrahigh-Performance Concrete (UHPC) Exhibit Such Low Shrinkage and Such Low Creep? ACI Materials Journal 220 (2004), Heft 10, S. 141–154.

Schulenberg, D., Schmidt-Döhl, F. M.

Osmotische Prozesse in mineralischen Baustoffen

1. Einleitung

Seit den 1970er Jahren sind Schäden durch Blasenbildung an Beschichtungssystemen auf mineralischen Baustoff-Untergründen bekannt [1]. Bisherige Veröffentlichungen zu diesem Thema beschäftigen sich hauptsächlich mit den Ursachen der Blasenbildung. Es bleibt umstritten, ob osmotische Prozesse den Auslöser solcher Schäden darstellen. Für die Ausbildung osmotischer Drücke sind folgende Bedingungen notwendig:

- die Ausbildung einer semipermeablen Membran,
- das Vorhandensein eines Lösungsmittels,
- das Vorhandensein eines im Lösungsmittel löslichen Stoffes,
- ein Konzentrationsgradient zu beiden Seiten der Membran und
- das Vorhandensein einer druckdichten Zelle.

Im Rahmen dieser Arbeit wird untersucht, ob ein mineralischer Baustoff selbst eine semipermeable Membran ausbildet und sich osmotische Drücke aufbauen. Weiterhin soll geklärt werden, wo und unter welchen Bedingungen die Membran entsteht. Hierbei gibt es die folgenden drei Erklärungsansätze: (1) die semipermeable Membran bildet sich als Grenzschicht im Bereich der Probenoberfläche aus, (2) es bildet sich eine durchgehende Membran innerhalb der Probe aus, oder (3) die gesamte Probe funktioniert als semipermeable Membran.

Für die Untersuchungen wurden Apparaturen (sog. Osmometer) entwickelt, in welchen Mörtelscheiben als Membran zwischen zwei druckdichten Kammern eingesetzt werden. Jeweils eine der beiden Kammern wird mit einer konzentrierten Lösung und die andere mit entionisiertem Wasser gefüllt. Zuvor werden die Proben - mit Ausnahme von definierten Bereichen für den Stofftransport - mit Epoxidharz versiegelt. Mithilfe von Druck-, Temperatur- und Leitfähigkeitssensoren sowie anschließender Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) werden die Veränderungen der beiden Lösungen über die Zeit gemessen. Mit der Quecksilberdruckporosimetrie sollen Informationen über mögliche Zusammenhänge zwischen dem Porenraum der Baustoffprobe und seiner Wirkungsweise als semipermeable Membran gewonnen werden, sofern davon ausgegangen werden kann, dass die gesamte Probe als Membran funktioniert.

2. Methodik

2.1. Ausgangsmaterial

Für die Osmometer-Versuche wurden Proben in Scheibenform (160 mm Durchmesser und 10 mm Höhe) hergestellt. Hierzu gehören Mörtelscheiben mit unterschiedlichen w/z-Werten (0.30, 0.45), mit unterschiedlichen Verhältnissen von Zement zu

Gesteinskörnung (z:g = 1:3 und 1:1) sowie ein kommerzieller Polymersilikatmörtel. Die einzelnen Komponenten für die Mörtelherstellung sind Zement CEM I 42.5 R-SR 0/NA (Holcim), Gesteinskörnung CEN Normsand (DIN EN 196-1) mit 0.0-2.0 mm Korngröße (Normsand GmbH) und entionisiertes Wasser. Die Mörtelproben wurden nach der Herstellung über Nacht bei > 95% rel.-F.in einer Feuchtebox gelagert und am folgenden Tag ausgeschalt. Anschließend wurden die Proben über eine Dauer von 56 Tagen in einer mit Calciumhydroxid gesättigten Lösung gelagert. Vor dem eigentlichen Osmometer-Versuch wurden die Proben im Randbereich mit Epoxidharz beschichtet.

Von den Mörtelproben wurde neben der Herstellung jeweils die Rohdichte und anhand von Mörtelprismen angelehnt an DIN EN 196 die Druck- und Biegezugfestigkeit nach 56 Tagen bestimmt. Die Werte hierzu sind Tab. 1 zu entnehmen. Für die Lösungen in den Osmometer-Versuchen wurden die Salze Natriumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumchlorid für definierte Konzentrationen in entionisiertem Wasser gelöst.

Tab. 1:
Rohdichte und Festigkeitswerte der Mörtelproben.

w/z-Wert	z:g	Rohdichte in kg/m^3	Druckfestigkeit in N/mm^2	Biegezugfestigkeit in N/mm^2
0.45	1:3	2278	63.22	8.43
0.45	1:1	2172	65.78	6.78
0.30	1:1	2295	95.40	11.20

2.2 Osmometer Versuchsaufbau

In den Osmometer-Versuchen wird die Probescheibe zu beiden Seiten mit Lösung in Kontakt gebracht (siehe Abb. 1). Im normalen Aufbau ist eine der beiden Lösungen das reine Lösungsmittel (entionisiertes Wasser) während die andere Lösung eine definierte Konzentration an gelösten Salz-Ionen besitzt (z.B. 2M NaCl Lösung).

Abb. 1: Versuchsaufbau der Osmometer im Labor (links) und schematisch im Profil (rechts; a: Probe, b: Temperatur- und Leitfähigkeitssensor, c: Drucksensor, d: entionisiertes Wasser, e: konzentrierte Lösung, f: Ventile, g: Dichtung).

Die Osmometer (siehe Abb. 1, rechts) bestehen aus zwei sog. Flanschen, welche jeweils einen Hohlraum bzw. eine Kammer besitzen, in der sich die jeweilige Lösung befindet (d und e). Zwischen den beiden Flanschen befindet sich die Probe (a). Eine Abdichtung des Systems findet durch Dichtungsringe an den Flanschen (g) und die Harzbeschichtung an den Probenrändern statt. Über Ventile (f) lassen sich die Kammern füllen und entleeren. Durch das Verschließen der Ventile erhält man eine druckdichte Zelle. Darüber hinaus sind die Osmometer mit Druck-, Temperatur- und Leitfähigkeitssensoren ausgestattet (b und c).

2.3 Analysemethoden

Im Anschluss eines Osmometer-Versuches wird aus beiden Kammern Lösung entnommen und mithilfe der RFA eine quantitative Analyse der Ionenkonzentration vorgenommen. Für dieses Verfahren wurden mit Verdünnungsreihen der zu untersuchenden Ionen Kalibrierkurven erstellt. Neben der quantitativen Analyse der Lösungen, wird die RFA ebenfalls für das Mapping der Proben genutzt. Hierzu wird ein Stück aus der Probe gesägt und eine Flächenmessung über das Profil durchgeführt. So soll geprüft werden, ob und wie sich die Konzentration der Ionen aus den Lösungen über die Probentiefe verändert.

Das Porengefüge wird mittels der Quecksilberdruckporosimetrie untersucht. Es werden die ermittelten Werte der Porosität und der Porenradienverteilung mit den Ergebnissen der Osmometer-Versuche verglichen.

3. Ergebnisse

3.1 Osmometer-Versuche

Erste Untersuchungen haben gezeigt, dass sich bei einfachen Mörteln (w/z = 0.45, z:g = 1:3) und 2M NaCl-Lösung bereits nach wenigen Tagen und Wochen Drücke in der Kammer mit der konzentrierten Lösung im Bereich von 0.005-0.040 N/mm² aufbauen und dieser Anstieg noch nicht abgeschlossen scheint (Abb. 2, durchgängige Kurven). Auch bei Versuchen mit einem Verhältnis von Zement zu Gesteinskörnung von 1:1 (gestrichelt) zeigt sich, dass es mit zunehmender Zeit zu einem anhaltenden Druckanstieg in der Kammer mit der konzentrierten Lösung kommt.

Ein anderes Bild zeigen die Ergebnisse mit der gleichen Mörtelrezeptur, aber 2M KBr Lösung (Abb. 3, durchgängig). Die meisten Versuche zeigen einen anfänglichen Druckanstieg auf ca. 0.005-0.008 N/mm² und einen darauffolgenden Druckabfall. Die Proben wiesen jedoch nach längerer Versuchsdauer Risse in der Harzbeschichtung und teilweise in den Mörtelproben auf, mit lokalem Lösungsaustritt. Ein Versuch mit einem Mörtel mit z:g = 1:1 (gestrichelt) zeigt wiederum einen ähnlichen Druckanstieg wie in den Versuchen mit 2M NaCl Lösung. Es bleibt offen, ob die übrigen Versuche ohne eine Rissbildung in der Beschichtung ähnliche Ergebnisse gezeigt hätten.

Abb. 2: Druckentwicklung in Osmometer-Versuchen mit 2M NaCl Lösung und Mörtel mit w/z = 0.45 und z:g = 1:3 (durchgängig) bzw. z:g = 1:1 (gestrichelt).

Abb. 3: Druckentwicklung in Osmometer-Versuchen mit 2M KBr Lösung und Mörtel mit w/z = 0.45 und z:g = 1:3 (durchgängig) bzw. z:g = 1:1 (gestrichelt) sowie mit 1M KBr Lösung und einem kommerziellen Polymersilikatmörtel (gepunktet).

Versuche mit einem Polymersilikatmörtel und 1M KBr Lösung zeigten bereits nach wenigen Tagen einen Druckanstieg auf über 0.055 N/mm² (Abb. 3, gepunktet). Es kam anschließend zu einem Druckabfall, welcher durch Undichtigkeiten des Osmometers erklärt werden kann.

Die Osmometer-Versuche mit 2M NaCl, 2M KBr und 2M KCl Lösung und Mörtelproben mit einem w/z-Wert von 0.30 und z:g = 1:1 (nicht dargestellt) zeigen ähnliche Ergebnisse wie die Versuche mit 2M KBr Lösung bei den Mörtelproben mit w/z = 0.45 und z:g = 1:1. Nach einem anfänglichen Druckanstieg auf 0.005-0.010 N/mm² sinkt dieser nach etwa 500 h Versuchsdauer wieder stark ab, was ebenfalls durch Risse in der Harzbeschichtung erklärbar ist.

Abb. 4: Entwicklung der Leitfähigkeit in Osmometer-Versuchen mit 2M NaCl (durchgängig) bzw. 2M KBr (gestrichelt) Lösung und Mörtel mit w/z = 0.45 und z:g = 1:3.

In Abb. 4 ist die Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit in der Kammer mit dem reinen Lösungsmittel aus den Versuchen mit Mörteln (w/z = 0.45, z:g = 1:3) zu finden. Nach einem schnellen Anstieg der Leitfähigkeit innerhalb der ersten 50 h auf etwa 1 mS/cm flacht die Kurve deutlich ab. Die Leitfähigkeit steigt nun etwa linear an. Die Steigung ist bei den Versuchen mit 2M KBr Lösung (gestrichelt) höher als bei Versuchen mit 2M NaCl Lösung (durchgängig).

3.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Aus den Ergebnissen der quantitativen RFA der Lösungen geht hervor, dass bei den Versuchen mit Natriumchlorid in den Kammern mit reinem Lösungsmittel die Konzentration von Chlor zum Versuchsende zwischen 0.00 und 0.07 mol/l beträgt. In den Kammern mit 2M NaCl Lösung beträgt die Konzentration nach Beendigung des Versuches 1.38 bis 1.75 mol/l. Bei den Versuchen mit Kaliumbromid wurden in der Kammer mit dem reinen Lösungsmittel 0.01-0.02 mol/l Brom und 0.00 bis 0.06 mol/l Kalium und in der Kammer mit konzentrierter Lösung 1.39 bis 1.75 mol/l Brom und 1.55 bis 1.95 mol/l Kalium nach dem Versuchsende gemessen. Im Versuch mit Polymersilikatmörtel wurde weder Kalium noch Brom in der Kammer des reinen Lösungsmittels nachgewiesen.

Das Mapping mithilfe der RFA an einer Mörtelprobe (w/z = 0.45, z:g = 1:3) nach dem Osmometer-Versuch mit 2M KBr Lösung zeigt eine homogene Verteilung der gelösten Ionen über das Profil der Mörtelprobe (siehe Abb. 5). Ausgehend von der Probenoberfläche im Kontakt mit dem reinen Lösungsmittel (bei 0.00 mm) wurde die Probe in ca. 1 mm breiten Abschnitten bis hin zur Oberfläche zur Kammer der konzentrierten Lösung (bei 10.24 mm) ausgewertet. Die Intensität des erfassten Kaliums und Broms pendelt jeweils um einen gleichbleibenden Mittelwert.

Abb. 5: RFA-Mapping einer Mörtelprobe (w/z = 0.45, z:g = 1:3) nach dem Osmometer-Versuch mit 2M KBr Lösung (• = Brom; X = Kalium). Die Profiltiefe bezieht sich auf die Oberfläche zur konzentrierten Lösung (0 mm) durch die Probe bis zu Oberfläche zum reinen Lösungsmittel (10.24 mm).

3.3 Quecksilberdruckporosimetrie

In Abb. 6 ist das Ergebnis der Quecksilberdruckporosimetrie einer Mörtelprobe mit w/z = 0.45 und z:g = 1:3 dargestellt. Die Porenradienverteilung zeigt, dass die Mörtelprobe einen großen Anteil an Poren im Bereich von 0.003 bis 0.100 µm und insbesondere bei etwa 0.035 µm Porenradius (mit 20-25 Vol.-%) besitzen. Darüber hinaus nehmen Porenradien von 0.002 µm einen Anteil von 3-5 Vol.-% ein. Die Porosität liegt bei 12.48 Vol.-%.

Abb. 6: Porenradienverteilung einer Mörtelprobe mit w/z = 0.45 und z:g = 1:3.

4. Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick

In mehreren Osmometer-Versuchen kam es jeweils in der Kammer mit konzentrierter Lösung zu einem Druckanstieg auf bis zu 0.040-0.055 N/mm². In der Literatur wird von Schadensfällen mit Blasenbildung von Beschichtungssystemen auf Betonuntergründen berichtet, welche zum Teil erst nach Monaten und Jahren auftreten [2]. Die Versuche dieser Arbeit decken lediglich einen Zeitraum von einigen Wochen ab und deuten auf einen weiteren Anstieg des Druckes mit zunehmender Zeit hin. Insofern ist nicht

auszuschließen, dass nach mehreren Monaten oder Jahren Drücke erreicht werden können, welche zur Ausbildung genannter Schadensfälle führen können. Gleichzeitig wird nicht mehr davon ausgegangen, dass die Zugfestigkeit des Werkstoffes bzw. die Haftzugfestigkeit des Werkstoffverbundes für eine osmotische Blasenbildung überschritten werden müssen, sondern niedrigere Spannungen von etwa 0.1 N/mm² ausreichend sind, da es sich bei der Mechanik der Ablösung der Beschichtung von ihrem Untergrund um eine Schälbeanspruchung handelt [3].

Die elektrische Leitfähigkeit zeigt einen zu Beginn schnellen und nach etwa 50 h langsameren, linearen Anstieg. Sie steigt mit zunehmender Zahl gelöster Ionen, was durch Diffusion von Ionen aus der konzentrierten Lösung durch die Probe hindurch erfolgen kann sowie durch die Auswaschung von Ionen aus der Probe selbst. Beide Prozesse überlagern sich gegenseitig und können nur durch Messung der Auslaugung der Probe oder durch den Vergleich mit Ergebnissen anderer Methoden, wie der quantitativen RFA der Lösungen, voneinander getrennt betrachtet werden.

Die Ergebnisse der quantitativen Analyse der Lösungen mithilfe der RFA ergeben, dass während der Osmometer-Versuche keine signifikante Menge an Ionen aus der konzentrierten Lösung in das reine Lösungsmittel gelangen konnte. Gleichzeitig ist die Konzentration gelöster Ionen in der jeweils konzentrierten Lösung zu Versuchsende geringer als zu Beginn. Eine Verringerung der Konzentration gelöster Ionen könnte durch eine Verdünnung der konzentrierten Lösung erklärt werden, welche durch Diffusion des Lösungsmittels (entionisiertes Wasser) in die Kammer der konzentrierten Lösung stattfindet. Eine weitere Möglichkeit ist die Diffusion gelöster Ionen in die Probe, was mit den Ergebnissen des Mappings mit der RFA übereinstimmt.

Das Mapping mit der RFA zeigt eine homogene Verteilung der gelösten Ionen über das Profil der Mörtelprobe. Ziel dieser Methode war die Überprüfung, ob sich ein Konzentrationsgradient der Ionen aus der konzentrierten Lösung über die Probentiefe einstellt. Würde man davon ausgehen, dass sich eine semipermeable Membran in Form einer zusammenhängenden Ebene innerhalb der Mörtelprobe ausbildet, könnte man diese anhand eines lokalen Konzentrationsgefälles ausmachen. Dies ist nicht der Fall. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass entweder eine Grenzfläche an der Probenoberfläche oder die komplette Probe als semipermeable Membran funktioniert.

Die Porenradienverteilung der Mörtelproben mit w/z = 0.45 und z:g = 1:3 deutet auf den Bereich von Gel- und Kapillarporen hin. Nach Mindess et al. (2003) [4] kann das Maximum bei etwa 0.035 µm dem Kapillarporenraum und der Schulterbereich bei 0.01 µm dem Gelporenraum zugeordnet werden. Sollte die komplette Probe als Membran wirken, kann die Methode der Quecksilberdruckporosimetrie für die Bestimmung von Grenzwerten in Bezug auf die Porenradienverteilung und die Porosität herangezogen werden.

Die bisherigen Ergebnisse dieser Arbeit lassen die Annahme zu, dass es sich bei den im Osmometer-Versuch ablaufenden Transportvorgängen um osmotische Prozesse

handelt und die Mörtelprobe selbst oder ihre Grenzfläche als semipermeable Membran zu fungieren scheint.

Es werden weitere Mörtelproben untersucht, welche sich in ihrer Rezeptur (w/z-Wert und Zusatzstoffe sowie weitere Polymersilikatmörtel) und dadurch in der Ausbildung des Porensystems unterscheiden. Zusätzlich wurden Proben hergestellt, welche 12 Monate bei 20°C und 60% rel.-F. der Carbonatisierung ausgesetzt wurden. Für die konzentrierte Lösung werden die Ionen bzw. Moleküle variiert. Mithilfe der Quecksilberdruckporosimetrie soll ein möglicher Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der Osmometer-Versuche und der Porenradienverteilung der unterschiedlichen Mörtelrezepturen untersucht werden.

Im Anschluss sollen Simulationen des Stofftransportes mit der Software Transreac durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen werden.

Literatur

[1] Bode, K. A.; Hofmann, A.; Dimmig-Osburg, A. (2011): *Zum Einfluss alkalireaktiver Gesteinskörnungen*, Bausubstanz, Bd. 2, S. 46-53.

[2] Raupach, M.; Orlowsky, J. (2008): *Baustoffe für den Schutz und die Instandsetzung von Betonteilen*, 1. Aufl. Wiesbaden: Teubner, S. 57.

[3] Wolff, L.; Raupach, M. (2008): *Beschichtungsschäden – Schadensmechanismen und Lösungsansätze*. In: Kolloquium Verkehrsbauten, Schwerpunkt Parkhäuser/Brücken, Technische Akademie Esslingen, S. 6.

[4] Mindess, S., Young, J. F., Darwin, D. (2003): *Concrete*. 2nd Edition, Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, S. 75.

Ansprechpartner:

M.Sc David Schulenberg david.schulenberg@tuhh.de
Technische Universität Hamburg-Harburg
Institut für Baustoffe, Bauphysik
und Bauchemie
Eißendorfer Straße 42

21073 Hamburg

Authors: Waldvogel, M.[1*], Zurbriggen, R.[2], Berger, A.[1], Herwegh, M.[1]

1: Institute of Geological Sciences, University of Bern, CH

2: RD & I, Akzo Nobel Chemicals AG, Sempach Station, CH

Evidences for Strain Localisation on Surfaces of Waterproofing Membranes – A link between Structures and Mechanics

Abstract

Polymer-modified mortars are commonly used as waterproofing membranes to prevent crack propagation between a substrate and a tiling. In this study, a cementitious mortar modified with redispersible polymer powder is investigated in two crack bridging testing series. Testing the influence of the polymer content on load-displacement behaviour, reveals a positive correlation between the displacement the membrane can bridge and increasing polymer content. Contrarily, the maximum load only increases with polymer content until the polymer is the volumetrically dominant phase in the membrane. Above this threshold, the maximum load remains constant despite increasing polymer content. The second experimental series investigates the evolution of the strain localisation behaviour on the surface of the waterproofing membrane for a formulation with constant polymer content and relates it to the load-displacement behaviour. Strain localisation starts to appear as dispersed spots on the surface and correlates to a strain hardening behaviour. With increasing deformation, the incipient strain localisation spots grow, interconnect and eventually forming a continuous zone, in which further strain is accumulated. The mechanical evolution of this continuous zone can be correlated to the change from strain hardening to strain softening process of the membrane.

1 Introduction

Polymer modification enhances the tensile strength and toughness [1] of cementitious mortars. Based on this behaviour, flexible, waterproofing membranes are developed, which are applied beneath tilings in wet areas (e.g. swimming pools or bathrooms) to hinder water infiltration into the structure beneath. The polymer modification is either done by the addition of a polymer dispersion (two-component system) or by the addition of a redispersible polymer powder (RPP) as part of a one-component dry mix. From an economical, industrial and environmental perspective, the latter is advantageous [2; 3; 4]. In this study a one-component, flexible waterproofing membrane applied beneath ceramic tiles is used. Owing to curing or thermal influences, concrete substrates undergo dimensional changes and cracks may form. The elasto-plastic properties of the flexible membrane prevent the propagation of these cracks into the tiling, by their ability to bridge cracks (Fig. 1). This crack-bridging ability is conventionally stated as the crack width in the substrate that the membrane can bridge [5; 6; 7]. In this study, crack-bridging tests [5] are combined with digital surface imaging of deforming waterproofing membranes to understand the structural evolution during the crack-bridging process and relate it to the mechanical behaviour of waterproofing membranes.

2 Materials and methods

2.1 *Mixing and application of samples of waterproofing membranes*

In order to test the influence of the polymer content on the crack bridging ability, water proofing membranes containing different amount of RPP were produced (Tab.1).

Tab. 1:
Simple dry mortar formulations composed of redispersible polymer powder (RPP), Ordinary Portland cement (OPC) and quartz sand (grain size: 0.1 – 0.3 mm) with water.

Formulation	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
RPP (wt. %)	5	10	15	20	25	30	35
OPC (wt. %)	19	19	19	19	19	19	19
Quartz sand (wt. %)	76	71	66	61	56	51	46
Water (wt. %)	17	16	16	17	19	20	22

The different formulations were mixed with different amounts of water to maintain a similar viscosity. The formulation was applied in accordance to EN 14891 with some modifications [8]. The final sample for the crack-bridging test is composed of a 3 mm thick waterproofing membrane, which was applied in two layers above an initial substrate gap (Fig. 1). In contrast to [5], the substrate is not broken by bending in order to avoid possible debonding of the waterproofing membrane. This modification was chosen because artificially induced debonding might influence the crack bridging test results significantly [9].

Fig. 1 (previous page):

t_0: Sample geometry used in the crack-bridging test. During t_1 and t_2 the substrate gap opens due to the displacement. The elasto-plastic properties of the water-proofing membrane bridge the crack. At t_3, the membrane fails.

2.2 *Crack-bridging ability testing of hardened samples*

The crack-bridging tests were exerted using a Z020/TH2S by Zwick/Roell™ with a constant crack-opening rate of 0.15 mm/min. For each test, load and extension were continuously recorded. During a first series the samples containing different RPP contents were tested. The formation of white lines on the sample surface, known as strain whitening, is an optical representation of deformation localising [10]. According to the norm [5], the experiments were stopped at the moment the first vertically through going crack was observed by eye on either one of the sample's sides.

A second experimental series was carried out with samples containing 25 wt. % RPP (Formulation 5 in Tab. 1). The changes in the sample surface were recorded by time-lapse images during the whole experiment in order to document the spatial evolution of the strain whitening. In order to record the entire failure mechanism these experiments ran until complete rupture occurred. The extension at which the first vertically through going crack appeared was determined in the time-lapse series. Using the strain whitening as an expression of the deformation, the features were analysed using Fiji 1.51n [11] modified with the Xlib and the shape filter [12] plugins. On the processed images, the width of the zone in which strain whitening occurs (Fig. 4) was measured along lines (with a spacing of 1 mm), which were oriented perpendicular to the boundary of the strain whitening zone. The outermost 5 mm on each side of the samples were not analysed to avoid the influence of edge effects (grey shaded area in Fig. 4).

3 Results and discussion

3.1 *Load-displacement behaviour as function of RPP content*

Irrespective of polymer content, all waterproofing membranes showed, first, an elastic deformation, then a strain hardening behaviour, which changing gradually into strain softening until final failure (Fig. 2). For the whole sample set, as polymer content increased the amount of extension bridged increased. The maximum load the individual membranes could bear increases up to a polymer content of 25 wt. % and remained constant for contents ≥ 25 wt. % (Fig. 3). These load-displacement data suggest that the increase in load bearing capacity by polymer modification in waterproofing membranes has an upper threshold in terms of polymer content. Once this threshold is reached, additional polymer content only increases the crack-bridging ability. This change happens as soon as the polymer becomes the volumetrically dominant phase of the cured waterproofing membrane (Tab. 2). Hence, the increase in crack-bridging ability is a function of the entire system. Contrarily, the change in the maximum load is a function of the volumetric abundance of the polymer content. The

maximum load can increase as long as the polymer is volumetrically not dominant and changes to a constant maximum load as soon as the polymer is the volumetrically dominant phase in the cured waterproofing membrane.

Fig. 2:
Load-displacement curves for samples of different RPP content (see Tab. 1).

Fig. 3:
Plot of the respective maxima in displacement and load of the individual samples from figure 2.

Tab. 2:
Volumetric percentage of the different components of the cured waterproofing membrane.

RPP (wt.%)	*5*	*10*	*15*	*20*	*25*	*30*	*35*
RPP (vol. %), ρ = 938 kg/m³	11	21	28	35	40	45	50
OPC (vol. %), ρ = 3100 kg/m³	13	13	12	11	11	10	10
Quartz (vol. %), ρ = 2650 kg/m³	63	55	48	42	37	32	28
Air pores (vol. %)	12*	12*	12*	12*	12*	12*	12*

(* 12 vol. % porosity is based on point counting)

3.2 Evolution of strain whitening width as a function of load-displacement

Due to the fact that strain whitening does not appear at polymer contents < 15 wt.% and the results from the maximum load and displacement are a function of the polymer content (c.f. 3.1 and Fig.3), the redispersible polymer powder content for the second experimental series is set to 25 wt. %. This content is also in the range of polymer content which is assumed to be optimal [13]. In the captured time-lapse images, three important moments of strain whitening evolution are defined (Fig. 4).

Fig. 4 (previous page):

a) Discontinuous strain whitening on the sample surface (white boxes). b) Continuous strain whitening. A zone of strain whitening is present along the entire sample width. c) First failure. Small black holes indicate a failure of the waterproofing membrane. Domains from the sample's outer rims (grey shaded area) are not analysed to exclude rim effects. The strain whitening widths indicated in b) and c) is plotted in figure. 5.

The moment of the first appearance of a strain whitening spot anywhere on the sample surface is defined as *"Discontinuous-Strain-Whitening"*. The moment where the whole sample width is affected by strain whitening is defined as *"Continuous-Strain-Whitening"*. The third important moment in the evolution is the *"First Failure"* (c.f. 2.2). The load-displacement data and the strain whitening width obtained from the time-lapse images are plotted together (Fig. 5). Additionally the *Discontinuous Strain Whitening*, the *Continuous Strain Whitening* and the *First Failure* are indicated at the displacement at which they respectively appear (Fig. 5). Between the *Discontinuous Strain Whitening,* occurring prior to the maximum load, and the *Continuous Strain Whitening*, occurring after the maximum load, individual, small, locally dispersed strain whitening spots appear on the sample surface (Fig. 4). These dispersed strain localisation phenomena can be related to a strain hardening behaviour meaning that strained locations harden and force deformation to migrate spatially (i.e. a new local strain whitening spot develop) for further strain uptake. Contrarily, the widening of the strain whitening zone after the *Continuous Strain Whitening* occurs after reaching the maximum load and can therefore be interpreted as strain softening mechanism. Hence, at this stage the system developed a zone in which further strain accumulation is favoured in comparison to the formation of new nucleation spots. This idea is supported by the steep increase in the width of the strain whitening zone, which can be related to accumulation of deformation inside the strain whitening zone (Fig. 5). Finally, the change from a steep widening of the strain whitening zone to a flat one (Fig: 5) may be related to a change in the mechanism(s) governing the widening of the strain whitening zone.

Fig. 5:
Load-displacement curve combined with the width evolution of the strain whitening acquired from time-lapse images. The vertical lines indicate when discontinuous strain whitening, continuous strain whitening and final failure happen.

4 Conclusion

In order to detect deformation localisation as strain whitening on the surface of one-component, cementitious waterproofing membranes, the dry mix has to contain a minimum amount of 15 wt. % of redispersible polymer powder. Further addition, up to 25 wt. %, results in an increase in both, maximum load and crack-bridging. From 25 wt. % onwards, the maximum load remains constant but the crack-bridging ability until first failure increases. This enhanced performance coincides with the redispersible polymer powder being the volumetrically dominant component. A detailed investigation of the strain whitening of a waterproofing membrane with a fixed RPP content of 25 wt. % reveals an s-shaped curve of the widening of the strain whitening zone. Comparing the evolution of the strain whitening width as a function of displacement and taking the *Discontinuous-Strain-Whitening*, *Continuous-Strain-Whitening* and First Failure as important markers during the displacement, the *Discontinuous-Strain-Whitening* marks the beginning of the strain localisation. The displacement between the *Discontinuous-Strain-Whitening* and *Continuous-Strain-Whitening* represents a strain hardening stage whereas from the *Continuous-Strain-Whitening* strain softening is present until the sample fails.

6 References

[1] Chandra, S.; Ohama, Y.: *Polymers in Concrete*, CRC Press 1994

[2] Schneider, S.I. et al.: *Redispersible polymer powders for tough, flexible cement mortars*, in *Polymer-modified hydraulic-cement mixtures,* Kuhlmann, L.A. and Walters D.G. Eds., American Society for Testing and Materials, 1993

[3] Schulze, J.; Killermann, O.: Long-term performance of redispersible powders in mortars, Cement and Concrete Research 31 (2001), S. 357-362

[4] Afridi, M.U.K. et al.: *Development of polymer films by the coalescence of polymer particles in powdered and aqueous polymer-modified mortars*, Cement and Concrete Research 33 (2003), S. 1715-1721

[5] EN 14891 Liquid-applied water impermeable products for use beneath ceramic tiling bonded with adhesives - Requirements, test methods, evaluation of conformity, classification and designation, *European Committee For Standardization* (2011)

[6] Bureau, L. et al.: *Mechanical characterization of a styrene–butadiene modified mortar*, Material Science and Engineering, A 308 (2001), S. 233-240

[7] Pascal, S. et al.: *Mechanical behaviour of polymer modified mortars*, Material Science and Engineering A 380 (2004), S. 1-8

[8] Waldvogel, M. et al.: *Combined Methods to Investigate the Crack-Bridging Ability of Waterproofing Membranes*, M.M Reda Taha Ed. in International Congress on Polymers in Concrete (ICPIC 2018), Springer (2018), S. 249-254

[9] Delucchi, M. et al.: *Crack-bridging ability of organic coatings for concrete: influence of the method of concrete cracking, thickness and nature of the coating*, Progress in Organic Coatings 49 (2004), S. 336-341

[10] Volkwein, A. et al.: *Oberflächenschutz von Beton mit flexiblen Dichtschlämmen Teil 2: Eigenschaften und Erfahrungen*, Betonwerk+Fertigteil-Technik (1988) 9, S. 72-78

[11] Schindelin, J. et al.: *Fiji: an open-source platform for biological-image analysis*; Nature methods (2012) 9(7), S. 671-675

[12] Wagner, T.; Lipinski, H.: *IJBlob: An ImageJ Library for Connected Component Analysis and Shape Analysis*, Journal of Open Research Software 1:e6 (2013)

[13] Dubey, A., Groza, R.B.: *Flexible cementitious membrane composite and associated crack-isolation floor systems*, US Patent US 9,302,448 B2 (2016), S. 1-9

***Corresponding Author**

Marius Waldvogel
marius.waldvogel@geo.unibe.ch
University of Bern – Institute of Geological Sciences
Baltzerstrasse 1+3, 3012 Bern, Switzerland

Wang, R.; Li, L.; Wang, P.M.

Function of polymers in calcium sulfoaluminate cement mortar

Abstract

With the enhancement of people's consciousness of environmental protection, development of new and more sustainable cements becomes imperative. Calcium sulfoaluminate (CSA) cement with low energy consumption, less CO_2 expiration and various advantageous properties is promoted as an alternative to ordinary Portland cement in some circumstances. Polymer dispersions are widely applied to Portland cement mortar to improve its properties. However, the function of these kinds of polymers in the CSA cement-based materials is not clear. Therefore, this paper explores the function of polymer dispersions in rapid hardening CSA cement mortar to pave the way to an increased application of CSA cement in the mortar preparation. It is found that the polymers could improve the properties of both fresh and hardened CSA cement mortar, but the influence of different polymers is various. The function mechanism of the polymers is also discussed by studying its effect on microstructure.

Key words

Polymer dispersion, calcium sulfoaluminate cement, mortar, property, microstructure

1 Introduction

Calcium sulfoaluminate (CSA) cement was developed in the 1970s by China Building Materials Academy [1]. It mainly consists of ye'elimite ($C_4A_3\overline{S}$) and belite (C_2S), which could be synthesized at lower temperature than Portland cement (OPC) [2]. Meanwhile, CSA cement also demonstrates many superior properties such as fast setting, high early strength, low shrinkage and well resistance to chemical attack [3, 4], etc. Thus, CSA cement has been promoted as potential alternative to OPC in some fields because of above benefits.

Polymer dispersions are widely utilized for modification of cement mortar and concrete. These polymer dispersions contribute to improve workability [5], increase mechanical strength [6], optimize pore size distribution [7], improve impermeability [8] and durability [9]. Thanks to all researches, polymer dispersions make possible for a variety of niche applications in terms of decoration and repair mortars, tile adhesives, waterproofing

membranes and self-leveling floors [10]. While there are an extremely large number of studies on the performance of polymer-modified Portland cement mortar, there is a few of literatures reporting the effect of polymers on the properties of CSA cement. This paper mainly overviews our latest research work about polymer-modified CSA cement mortar, including the influence of polymer dispersions on the fresh, mechanical and durability properties of CSA cement mortar, the hydration and microstructure of polymer modified CSA cement mortar are also discussed.

2 Influence of polymer dispersions on fresh mortar properties

Addition of polymer dispersions in CSA cement mortars is benefit to decrease water requirement for target flow table value. As seen in Fig. 1(a), the water-reduction rate varies from polymer types as well as their additions. Generally, SAE dispersion represents lowest water-reduction rate while PAE shows the highest water-reduction rate. The results are consistent with previous studies in OPC mortar [7]. The setting time of polymer modified CSA cement mortar is also discussed in research [9], as shown in Fig. 1(b). SAE dispersion causes the most delay in setting, while PAE dispersion does not show significant delay effect. Regardless of the polymer types, the mechanism of delayed setting time can be ascribed to the retardation effect of polymers on cement hydration based on our ongoing research.

Fig.1. (a) Water-reduction rate and (b) setting time of polymer modified CSA cement mortar [9].

3 Influence of polymer dispersions on mechanical and physical properties

Polymer dispersions perform significant impact on the strength development of CSA cement mortar (Fig. 2). PAE dispersion tends to be more effective to improve flexural strength of CSA cement mortar when the addition is 10%, and the mortar with SBR dispersion shows the highest flexural strength among these three polymer dispersions when the dosage is 20%. Generally, inclusion of polymer dispersion in cement mortar

decreases compressive strength, due to a lower mechanical capacity of polymer film with regard to cement paste [11-13].

Fig. 2. (a) Flexural and (b) compressive strength of polymer modified CSA cement mortar [9].

The incorporation of polymer dispersion in CSA cement mortar demonstrates different influences on the dry shrinkage between consistent water to cement ratio (w/c) [14] and consistent flow table value [9]. When with the same w/c (0.4), the addition of SBR dispersion shows increased dry shrinkage on CSA cement mortar. When the water amount is decreased for consistent flow table value, the shrinkage can be decreased by the use of polymer dispersions. However, the extent of shrinkage decreasing is dependent on the types and addition amount of polymer dispersions, as seen in Fig. 3 (a). PAE dispersion has the best effect on the shrinkage decreasing while SBR dispersion performs the lowest effect. The shrinkage is sharply decreased with increasing addition of polymer dispersions.

The water capillary adsorption of polymer dispersion modified mortar is investigated in research [9]. It can be seen from Fig. 3 (b) that the water capillary adsorption is significantly decreased with addition of polymer dispersion in CSA cement mortar, which is consistent with results of polymer modified OPC mortar and concrete [15, 16]. Generally, the water capillary adsorption of SBR dispersion modified mortars < PAE dispersion modified mortars < SAE dispersion modified mortars.

Fig.3. (a) Dry shrinkage and (b) water capillary adsorption of polymer modified CSA cement mortar [9].

4 Influence of polymer dispersions on durability

4.1 Effect from curing temperatures and relative humidities

The effect of curing temperature (0 °C, 5 °C, 20 °C and 40 °C) and relative humidity (30%, 60% and 90%RH) on the properties of SBR modified CSA cement mortar was analyzed in literatures [17-22]. Generally, SBR dispersion improves the properties of CSA cement mortar whatever curing temperatures and humidities, especially the flexural strength, tensile bond strength, flexibility, water capillary adsorption and shrinkage resistance. Fig. 4 shows the tensile bond strength of CSA cement mortar without and with 20% SBR dispersion at different curing temperatures [18]. It is clear that SBR increases the tensile bond strength at different temperatures. For the control mortar the tensile bond strength decreases after 56 days of curing at 20 °C and 40 °C, but the addition of SBR could cure this problem and make the tensile bond strength increase continuously. Curing temperature and humidity also show significant impact on the shrinkage of SBR modified CSA cement mortars [21]. High curing temperature and high humidity benefit to decrease shrinkage of SBR modified CSA cement mortar, and this effect is much more obvious when curing age increases (Fig. 5). The highest shrinkage rate of polymer modified mortar happens at 10 °C while the lowest happens at 40 °C. It is interesting to notice that the addition of polymer dispersion could inhibit the expansion of CSA cement mortar cured under 40 °C in the early stage.

4.2 Effect from accelerated aging

The durability performance of polymer dispersion modified CSA cement mortar was considered by calculating the durability coefficient (Γ), which was determined by the ratio of the flexural and compressive strength with and without attack according to Eq. (1).

$$\Gamma = \frac{F_a}{F_0} \qquad \text{Eq. (1)}$$

Where:

Γ: the durability coefficient; F_a: strength with attack; F_0: strength without attack.

Appropriate addition of polymer dispersions helps to enhance the resistance to freeze-thaw cycle, carbonization and sulfate attack. However, the effect is also dependent on polymer types. CSA cement mortar modified with SBR latex performs the best resistance to freeze-thaw cycle while with PAE latex it shows the lowest freeze-thaw cycle resistance even it can gain the comparable strength to that with SAE latex (Fig. 6 (a)). Carbonization shows negative impact on flexural strength of CSA cement mortar (Fig. 6 (b)). The flexural strength coefficient of carbonization resistance of polymer latex modified mortar is bigger than that of control mortar, which is consistent with that of polymer modified OPC mortar [23]. With or without addition of polymer latex

in CSA cement mortar, the coefficient of compressive strength of the mortar is close to 1.0, indicating the similar compressive strength after carbonization. Meanwhile, CSA cement mortar demonstrates well resistance to sulfate attack, and the addition of polymer latex could help to enhance its sulfate attack resistance [9]. Generally, SBR modified CSA cement mortars perform the best resistance to freeze-thaw cycle, carbonization and sulfate attack among these polymers.

Fig. 4. Tensile bond strength of CSA cement mortar (a) without and (b) with 20% SBR at different curing temperatures [18].

Fig. 5. Shrinkage rate of SBR modified CSA cement mortar at different curing conditions [21].

Fig. 6. Coefficient of (a) freeze-thaw cycle and (b) carbonization resistance of polymer modified CSA cement mortar [9].

5 Influence of polymer dispersions on hydration and microstructure

SBR performs different influence on CSA cement hydration evolution at different hydration time. It delays the hydration of CSA cement within 1 h, during which the formation of ettringite is strongly delayed; accordingly the setting time is lengthened. However, it accelerates the hydration evolution thereafter, and the hydration heat of the CSA cement in all the modified pastes catches up that in the control paste at around 4 h. At 6 h of hydration and after that, the more SBR is added, the more ettringite is generated. The most ettringite is formed in the pastes with SBR addition of 20%. The increased hydration degree enhances the mechanical properties of CSA cement mortar, which can be reflected by the improved flexural and compressive strength when with more SBR in polymer modified mortar.

Microstructure observation show that needle-like ettringite intertwines with each other to form dense structure, and finally to contribute to cement mortar high strength and durability. However, some micro-cracks are observed in the control mortar, which leads to high water capillary adsorption and low water penetration property [9]. Polymer films could be observed clearly from those polymer modified CSA cement mortar, and these films benefit to enhance the properties of CSA cement mortar in terms of flexural strength, water adsorption rate and also durability. The films formed from SAE dispersion looks loose and cannot shroud all the surfaces, which gives good explanation that SAE dispersion modified CSA cement mortar performs the highest water capillary adsorption.

6 Summary

It can be found based on our recent research that addition of polymer dispersions in

CSA cement mortars benefits to improve their fresh and mechanical properties. Meanwhile, it also contributes to enhance their durability by optimize the microstructure. However, the influence on above properties is very dependent on polymer types. The study on the effect of polymer dispersions on the hydration of CSA cement is an ongoing work.

Acknowledgment

The authors acknowledge the financial support by the National Natural Science Foundation of China (51572196) and Sino-German Center for Research Promotion (GZ1290).

References

[1] Glasser FP, Zhang L. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions. Cem Concr Res. 2001; 31(12): 1881-6.
[2] Winnefeld F, Lothenbach B. Hydration of calcium sulfoaluminate cements - Experimental findings and thermodynamic modelling. Cem Concr Res. 2010; 40(8): 1239-47.
[3] Ioannou S, Paine K, Quillin K. Strength and durability of calcium sulfoaluminate based concretes, 12th International Conference on Nonconventional Materials and Technologies NOCMAT, Cairo, Egipt, 2010.
[4] Janotka I, Krajci L. Resistance to freezing and thawing of mortar specimens made from sulfoaluminate-belite cement. Bull Mater Sci. 2000; 23(6): 521-7.
[5] Rossignolo JA, Agnesini MVC. Mechanical properties of polymer-modified lightweight aggregate concrete. Cem Concr Res. 2002; 32(3): 329-34.
[6] Wang R, Zhang L. Mechanism and Durability of Repair Systems in Polymer-Modified Cement Mortars. Adv Mater Sci Eng. 2015: 1-8.
[7] Barluenga G, Hernandez-Olivares F. SBR latex modified mortar rheology and mechanical behaviour. Cem Concr Res. 2004; 34: 527-35.
[8] Wang R, Wang P. Physical properties of SBR latex-modified mortar under different curing conditions. Journal of the Chinese Ceramic Society. 2009; 37(12): 2118-23.
[9] Li L, Wang R, Lu Q. Influence of polymer latex on the setting time, mechanical properties and durability of calcium sulfoaluminate cement mortar. Construction and Building Materials. 2018; 169: 911-22.
[10] Bayer R, Lutz H. Dry mortars, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2009: 541-79.
[11] Shafieyzadeh M. Prediction of compressive strength of concretes containing silica fume and styrene-butadiene rubber (SBR) with a mathematical model. International Journal of Concrete Structures and Materials. 2013; 7(4): 295-301.
[12] Ukrainczyk N, Rogina A. Styrene-butadiene latex modified calcium aluminate cement mortar. Cement & Concrete Composites. 2013; 41: 16-23.
[13] Yao S, Ge Y. Effect of styrene butadiene rubber latex on mortar and concrete

properties. Advances in Intelligent Transportation System and Technology. 2012. p. 283-8.
[14] Li L, Wang R. Physical and mechanical properties of SBR latex modified CSA cement mortar (in Chinese). Proceedings of the 7th National Symposium on Commercial Mortar, Nov 6-8, 2017, Guangzhou: 112-121.
[15] Park D, Park S, Seo Y, Noguchi T. Water absorption and constraint stress analysis of polymer-modified cement mortar used as a patch repair material. Construction and Building Materials. 2012; 28(1): 819-30.
[16] Feiteira J, Custodio J, Ribeiro MSS. Review and discussion of polymer action on alkali-silica reaction. Mater Struct. 2013; 46(9): 1415-27.
[17] Wang R, Zhang S, Wang P. Environmental temperature and humidity adaptability of polymer-modified cement mortar. International Congress on Polymers in Concrete (ICPIC2018). Apr. 29-May 1, 2018, Washington DC: 235-41.
[18] Wang R, Zhang T. Influence of curing temperature and humidity on long-term tensile bond property of styrene-butadiene rubber latex/sulfoaluminate cement mortar. Proceedings of the 7th National Symposium on Commercial Mortar, Nov 6-8, 2017, Guangzhou: 67-74.
[19] Wang R, Xu Y. Influence of curing temperature on physical and mechanical properties of styrene-butadiene rubber latex/sulfoaluminate Cement Mortar. Journal of The Chinese Ceramic Society. 2017; 45(2): 228-34.
[20] Xu Y. Early performance of styrene-butadiene rubber latex/calcium sulfoaluminate cement composite cementitious material under different conditions of temperature and humidity. Tongji University, Shanghai, China. 2017.
[21] Wang R, Zhang T. Shrinkage properties of styrene-butadiene copolymer dispersion/sulfoaluminate cement mortar under different curing temperature and humidity. Journal of Building Materials. http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1764.TU.20180503.1624.032.html.
[22] Zhang T. Influence of curing humidity and temperature on long-term properties of styrene-butadiene copolymer dispersion/calcium sulfoaluminate cement. Tongji University, Shanghai, China. 2018.
[23] Sakai E, Nakajima K, Kubokawa T, Sotokawa S, Daimon M. Polymer-modified cement using belite-rich cement and carbonation reaction. Construction and Building Materials. 2016; 110: 333-6.

Authors:

Prof. Dr. Ru Wang ruwang@tongji.edu.cn
M.S. Lin Li 2015_lilin@tongji.edu.cn
Prof. Dr. Peiming Wang tjwpm@126.com
Tongji University
4800 Cao’an Road
Shanghai 201804, China

Wang, R.; Zhang, S.K.; Xu L.L.; Wang, P.M.

Effect of cellulose ethers on properties of different cement systems, part II: fresh and hardened mortar properties

Abstract

The production of ordinary Portland cement clinker affects environment seriously, especially the high CO_2 emission. Meanwhile, the long-term accumulation of industrial waste residues is not only a waste of resources, but also a pollution of the environment. Using these industrial waste residues as supplementary cementitious materials (SCMs) to produce blended cements is one way to solve these problems. The other way is to explore new kind of environmental friendly cement such as calcium sulphoaluminate cement (CSA). To study the interaction of cements with admixtures used in concrete and mortar is urgent. Cellulose ethers are widely applied to dry-mixed mortars to increase the workability; meanwhile its effect on the mechanical properties cannot be ignored either. Therefore, this paper explores the effect of methyl celluloses (MC) on the workability and mechanical properties of mortars made with different cements. Three MCs and nine cements were evaluated. The results show that the MCs have significant effect on the properties of the mortars, but the effect degree depends on the types of MCs and cements used.

Key words

Methyl celluloses (MCs), ordinary Portland cement (OPC), calcium sulphoaluminate (CSA) cement, supplementary cementitious materials (SCMs), mortar, properties

1 Introduction

Since the appearance of Portland cement in 1824, it has become one of the most important construction materials. Because of its versatility, durability and economic value, it has been widely used. But the production of Portland cement is a high energy consumption process and also has serious impacts on the environment, especially the high CO_2 emission. According to the statistic, the cement industry is responsible for 5-10% global anthropogenic greenhouse gas emission [1-2]. One common strategy for reducing CO_2 emission is by using industrial waste residues as supplementary cementitious materials (SCMs) to make blended Portland cement. Studies show that

blended Portland cement reduced a quarter to half of CO_2 emission compared to PC [3-5]. Except for blended cement, the appearance of calcium sulfoaluminate cement (CSA) is another way to solve the problem. During the production, CSA cement results in lower CO_2 emission than that of Portland cement [6-8], which is mainly because of the lower limestone percentage in the raw materials and lower sintering temperature [9].

Cellulose ethers are common polymer additives to improve the quality of cement-based materials. They are normally extracted from cotton or wood in a chemical industrial process through a series of subsequent etherification steps [10-11]. As admixtures, they improve the properties of fresh mortars such as water retention, workability and open time [12], but most of the results are obtained from the application of cellulose ethers in Portland cement mortars. This paper aims to compare the effect of different MCs on the workability and mechanical properties of mortars made with different cements, i.e., OPC, CSA cements and blended cements (OPC mixed with SCMs). Meanwhile, the effect of SCMs on the properties of OPC mortars is also studied.

2 Experimental

2.1 Materials and mix proportion

Three commercial cements, i.e., ordinary Portland cement (OPC, Z) from Germany, rapid hardened calcium sulphoaluminate cement (CSA1) and high belite calcium sulphoaluminate cement (CSA2) from China were used. Six SCMs were selected to make blended Portland cements (Z-30SL1, Z-30SL2, Z-30Q1, Z-30Q2, Z-30V, Z-30S) with the SCMs to ordinary Portland cement ratio of 30:70, which are fine steel work slag (SL1), steel work slag (SL2), metakaoline (Q1), calcined clay (Q2), fly ash (V) and granulated blast furnace slag (S). Three MCs (MC1, MC2 and MC3) were used to modify the pure and blended cement mortars. The detailed information of the raw materials was shown in our previous paper "13-03". For the preparation of mortars, quartz sand with diameter of 0.1-0.5 mm was used; the cement to sand ratio was 3:7; the water to cement ratio was 0.6 except for that was 0.7 for Z-30Q1; the MC to cement ratio was fixed at 0.3%.

2.2 Curing methods

The specimens were demolded after 1d curing at (20±2)ºC/(60±5)%RH for tensile bond strength test and (20±2)ºC/90%RH for the other properties tests with plastic film covering, and then cured at (20±5)ºC/(60±5)%RH to target ages.

2.3 Test methods

The air content of fresh mortars was tested with an air entrainment meter made according to DIN18555/-557, from which the air content can be read directly. The water retention and dry shrinkage rate were tested according to Chinese standard JGJ/T 70-2009. The compressive and flexural strength were tested according to GB/T17671-1999. The tensile bond strength was tested according to JC/T 907-2002.

3 Results and discussion

3.1 Flow table value, air void content and water retention rate

The flow table value, air void content and water retention rate of fresh mortars with different variety of MCs are listed in Table 1. The flow table values show that all the fresh cement mortars are workable at the given water to cement ratio, and in some cements MCs have thickening effect. But the thickening effect of MC for cement mortars with various water to cement ratios and the mechanism need further investigation in future. The addition of MC results in a much higher air void content in most fresh mortars, regardless of the variety of cements. In contrast, such air-entraining effect is the most significant for those mortars with MC1. For instance, the air void content of MC1 containing high belite CSA cement (CSA2) is as high as 17%, which is almost 4 times higher than that of neat CSA2. It can be also concluded that MC is quite favorable to the water retention of fresh mortar, which is also not dependent on the cement variety. For the plain mortars without MC, the water retention rate of fresh mortars differs from 81.6% (Z-30V) to 97.6% (Z-30Q1). After the addition of MC, the water retention rate of all the mortars is close to 99%, which indicates a great contribution of water retention from MC. Comparing the water retention rate of mortars with MC1, MC2 or MC3, no clear relationship between MC variety and water retention can be observed.

Table 1: Flow table value, air void content and water retention rate of fresh mortars with different MCs

	Flow table value (mm)				Air void content (%)				Water retention rate (%)			
	plain	+MC1	+MC2	+MC3	plain	+MC1	+MC2	+MC3	plain	+MC1	+MC2	+MC3
Z	165	158	153	132	7.4	9.7	6.9	10.0	84.8	99.8	99.8	99.6
CSA1	130	136	142	144	6.0	12.0	11.1	7.6	87.0	99.8	99.7	99.9
CSA2	123	150	150	147	4.5	17.0	9.9	8.8	86.2	99.4	99.7	99.6
Z-30SL1	153	154	144	145	6.2	14.0	10.2	10.0	88.3	99.1	99.0	98.6
Z-30SL2	144	163	156	146	6.2	12.0	11.2	8.0	85.7	99.4	98.5	99.5
Z-30Q1	158	146	143	140	5.6	12.2	11.2	7.8	97.6	99.6	99.7	99.8
Z-30Q2	156	144	146	127	7.0	12.4	6.4	9.6	87.0	99.8	99.7	99.6

Z-30V	161	160	155	142	4.4	17.0	7.6	8.8	81.6	99.7	99.4	99.8
Z-30S	157	163	175	149	6.6	17.7	8.5	11.2	86.1	99.6	99.4	99.9

3.2 Compressive and flexural strength

The compressive and flexural strength of blended cement mortars were shown in Fig. 1. At the curing age of 3 days, SCMs (except steel work slag) increase the compressive strength of OPC. With the increasing of curing age to 7 and 28 days, the compressive strengths of blended cement mortars increase slowly and become lower than that of OPC mortar. It means SCMs restrain the development of the compressive strength of OPC. Meantime, all SCMs increase the flexural strength at 3 and 7 days but slightly decrease it at 28 days. As for the flexural strength at different ages, there is no significant difference among SCMs. From the strength development, it can be seen that the SCMs are applicable.

Fig.1: Compressive and flexural strength of blended cement mortars at different ages

The compressive and flexural strength of cement mortars with various MCs at different ages are listed in Table 2 and Table 3, respectively. It can be seen that the addition of MC has adverse effects on the compressive strength of all the cement mortars. As for CSA1 cement mortar, the compressive strength of mortar mixed with MC1 is higher than the other two. As for other mortars, in terms of the magnitude of the decrease in compressive strength, there is no significant difference among specimens with different MCs. Additionally, the effect of MC on the blended cement mortars is more significant than that on neat OPC mortar.

Table 2: Compressive strength of different cement mortars with various MCs at different ages (MPa)

	3 days (1 day for CSA)				7 days (3 days for CSA)				28 days			
	plain	+MC1	+MC2	+MC3	plain	+MC1	+MC2	+MC3	plain	+MC1	+MC2	+MC3
Z	18.7	8.8	9.5	8.2	29.5	16.5	15.7	15.9	35.9	21.5	19.3	19.6
CSA1	21.7	12.2	10.2	9.3	24.8	14.0	12.3	11.1	28.7	17.6	14.9	13.7
CSA2	14.0	5.7	6.3	4.7	16.1	7.5	9.3	8.5	24.1	15.8	14.2	12.0
Z-30SL1	20.4	7.0	7.4	8.8	23.6	10.2	9.3	9.4	28.5	14.6	13.4	11.7
Z-30SL2	14.5	6.6	6.5	6.5	18.1	8.4	9.0	9.6	28.6	14.8	12.4	13.3
Z-30Q1	20.8	7.9	5.5	6.3	25.1	12.2	9.2	10.5	27.4	14.3	11.7	13.4
Z-30Q2	21.8	8.6	8.4	8.4	25.4	12.0	11.6	13.8	26.5	12.9	12.2	14.2
Z-30V	20.7	10.8	9.6	8.5	23.9	11.3	10.7	9.6	27.8	14.4	13.8	13.3
Z-30S	21.6	6.9	7.5	8.4	25.6	12.5	11.6	12.8	28.4	13.9	13.2	14.2

No matter which kind of cement mortar, the addition of MC leads to the decrease on the flexural strength. But compared to compressive strength, the decrease range of flexural strength is much smaller. For CSA1 cement mortar, no matter at which age, the flexural strength of mortar mixed with MC1 is the highest and MC3 is the lowest, which is in accordance with the effect on the compressive strength. For CSA2 cement mortar, the effect of MCs is the opposite. For OPC mortar, the effect shows no obvious difference among MCs. The addition of MCs in blended cement mortars generally leads to a more significantly decreasing in the flexural strength than neat OPC mortar. It seems that MC1 and MC3 are more suitable for blended cement mortars with fine steel work slag, steel work slag, metakaolin and calcined clay as SCMs; MC3 is more suitable for blended cement mortar with fly ash as SCM; MC1 is more suitable for blended cement mortar with granulated blast-furnace slag as SCM.

Table 3: Flexural strength of cement mortars with various MCs at different ages (MPa)

	3 days (1 day for CSA)				7 days (3 days for CSA)				28 days			
	plain	+MC1	+MC2	+MC3	plain	+MC1	+MC2	+MC3	plain	+MC1	+MC2	+MC3
Z	4.3	3.3	3.8	3.6	4.9	4.3	4.3	4.0	6.3	5.8	5.6	5.6
CSA1	5.1	4.5	3.8	3.2	5.4	5.0	4.3	3.6	6.1	5.3	4.8	4.5
CSA2	3.8	2.7	2.8	3.3	4.2	3.0	3.3	3.5	4.9	3.6	3.7	4.1
Z-30SL1	5.1	2.9	3.1	3.3	5.6	4.2	3.4	4.1	6.6	4.8	4.0	4.4
Z-30SL2	4.4	3.0	3.0	3.2	5.2	3.9	3.3	3.9	5.9	4.5	3.7	4.3
Z-30Q1	4.8	3.1	2.7	3.0	5.3	3.8	3.3	3.6	5.7	4.5	3.7	4.3
Z-30Q2	4.8	3.6	3.1	3.3	5.2	4.0	3.6	3.9	5.4	4.5	3.8	4.4
Z-30V	4.9	3.2	3.4	3.6	5.2	3.6	4.0	4.2	5.6	4.5	4.8	5.0
Z-30S	4.6	3.6	3.3	3.2	5.4	3.9	3.8	3.6	5.6	4.8	4.5	4.3

3.3 Tensile bond strength

The tensile bond strength of different cement mortars with various MCs cured for 3, 7 and 28 days is listed in Table 4. The fine steel work slag (Z-30SL1) and metakaolin (Z-30Q1) as SCMs decrease the tensile bond strength significantly at the whole ages. Steel work slag (Z-30SL2) and granulated blast-furnace slag (Z-30S) reduce the tensile bond strength significantly at the early ages but not later. Calcined clay (Z-30Q2) and fly ash (Z-30V) do not affect the tensile bond strength significantly.

With the addition of MC, the tensile bond strength of different cement mortars at different ages is increased, especially for the CSA cement mortars. But for different mortars, the effect of various MCs is different. MC1 and MC3 are more suitable for CSA1 cement mortar; MC3 is more suitable for CSA2 cement mortar; MC2 is more suitable for OPC, Z-30SL1 and Z-30S cement mortars; MC1 is more suitable for Z-30Q1 cement mortar. For the rest blended cement mortars, there is no significant difference among MCs.

Table 4: Tensile bond strength of different cement mortars with various MCs at different ages (MPa)

	3 days				7 days				28 days			
	plain	+MC1	+MC2	+MC3	plain	+MC1	+MC2	+MC3	plain	+MC1	+MC2	+MC3
Z	0.89	1.09	1.26	0.93	0.92	1.22	1.45	0.96	1.05	1.37	1.57	1.07
CSA1	0.21	0.86	0.71	0.91	0.33	0.96	0.78	1.13	0.81	1.38	1.08	1.23
CSA2	0.13	0.18	0.42	0.75	0.19	0.32	0.54	0.88	0.29	0.40	0.64	0.95
Z-30SL1	0.30	0.41	0.56	0.47	0.49	0.51	0.75	0.54	0.68	0.76	0.89	0.73
Z-30SL2	0.53	0.99	0.86	0.72	0.70	1.06	0.98	0.89	0.97	1.20	1.34	1.12
Z-30Q1	0.30	0.55	0.33	0.46	0.42	0.91	0.62	0.63	0.56	1.02	0.74	0.78
Z-30Q2	0.76	0.97	0.89	0.84	0.91	1.09	0.94	1.01	0.94	1.14	1.15	1.11
Z-30V	0.63	0.72	0.83	0.67	0.83	0.89	0.94	0.86	1.04	1.09	1.13	1.18
Z-30S	0.45	0.54	0.78	0.74	0.68	0.76	0.96	0.92	0.85	0.95	1.21	1.19

3.4 Dry shrinkage

The dry shrinkage rate of different cement mortars with various MCs at different ages is shown in Fig. 2. Before 14 days, the dry shrinkage rate grows greatly with curing time for OPC mortar and blended cement mortars, and all the replacement of SCMs in OPC results in the increase in the dry shrinkage rate but to different extents. With the development of curing time from 14 to 28 days, the dry shrinkage rate of OPC and most blended cement mortars does not change obviously any more except Z-30SL1 cement

mortar. The dry shrinkage rate of CSA cement mortars is much lower than that of OPC and blended cement mortars. The addition of MCs increases the dry shrinkage rate of OPC and blended cement mortars significantly, but not so significantly for CSA cement mortar. However, the effect is not very different with variety of MCs except for Z-30SL1 cement mortar.

Fig. 2: Dry shrinkage rate of different cement mortars with various MCs at different ages

4 Conclusions

The SCMs contribute to a higher compressive and flexural strength of OPC based blended cement mortars at early hydration stage, but it restrains the 28 days strength. SCMs decrease the tensile bond strength, but the effect of calcined clay and fly ash is slight. All the SCMs increase the dry shrinkage rate but to different extents. The dry shrinkage rate of CSA cement mortar is much lower compared with OPC mortar.

MCs have thickening effect in some cement mortars, increase air content of most fresh mortars, and at the same time they exhibit excellent water retention effect. Although MCs decrease the compressive and flexural strength, it increases the tensile bond strength of all the cement mortars. MCs increase the dry shrinkage rate of OPC and

blended cement mortars obviously but not for CSA cement mortar. The influence degree of MCs on the properties of mortars depends on the types of MCs and cements used. The research on the relations between the properties and the effect mechanism of SCMs and MCs on the properties is ongoing.

Acknowledgment

The authors acknowledge the financial support by the National Natural Science Foundation of China (51572196) and Sino-German Center for Research Promotion (GZ1290).

References

[1] Scrivener KL, Kirkpatrick RJ. Innovation in use and research on cementitious material. Cement & Concrete Research, 2008, 38(2): 128-136.
[2] Olivier JGJ, Janssens-Maenhout G, Peters JAHW. Trends in global CO_2 emissions. Emissions Database for Global Atmospheric Research Edgar, 2013.
[3] Oberlink AE. Non-Portland cement activation of blast furnace slag. University of Kentucky Master’s Theses, 2010.
[4] Sangthongpitag K, Penfold RJ, Delaney SF, et al. Life cycle inventory of slag cement concrete. Applied Microbiology & Biotechnology, 2004, 47(4): 379-384.
[5] Vargas J, Halog A. Effective carbon emission reductions from using upgraded fly ash in the cement industry. Journal of Cleaner Production, 2015, 103(1): 948-959.
[6] Mehta PK. Investigations on energy-saving cements. World Cement Techology, 1980, 11(4): 166-177.
[7] Valenti G, Santoro L, Garofano R. High-temperature synthesis of calcium sulphoaluminate from phosphogypsum. Thermochimica Acta, 1987, 113(87): 269-275.
[8] Sahu S, Havlica J, Tomková V, et al. Hydration behaviour of sulphoaluminate belite cement in the presence of various calcium sulphates. Thermochimica Acta, 1991, 175(1): 45-52.
[9] Trauchessec R, Mechling JM, Lecomte A, et al. Hydration of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate cement blends. Cement & Concrete Composites, 2015, 56: 106-114.
[10] Zhao M, Shao YLU. Production technology and market development present situation of hydroxypropyl methyl cellulose. Journal of Cellulose Science & Technology, 2012.
[11] Ma LW. Production and application of hydroxypropyl methyl cellulose. Huaxue Shijie, 1981, (2): 36-37 (in Chinese).

[12] Patural L, Marchal P, Govin A, et al. Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars. Cement & Concrete Research, 2011, 41(1): 46-55.

Authors:

Prof. Dr. Ru Wang ruwang@tongji.edu.cn
Shaokang Zhang 313738412@qq.com
Dr. Linglin Xu xulinglin@126.com
Prof. Dr. Peiming Wang tjwpm@126.com
Tongji University
4800 Cao'an Road
Shanghai 201804, China

Breitenbücher, R.

AKR unter kombinierten Einwirkungen – Gesamtüberblick über die DFG-Forschergruppe FOR 1498

1. Einleitung

Schäden an Betonbauwerken bedingt durch eine Alkali-Kieselsäure Reaktion (AKR) sind seit langem bekannt. In jüngerer Vergangenheit wurden jedoch auch Schäden festgestellt, welche nicht eindeutig einer einzigen Beanspruchung zugeordnet werden können. Vor allem die externe Zufuhr von Alkalien spielt dabei eine gewichtige Rolle. Diese können den Verlauf einer schädigenden AKR zusätzlich begünstigen.
Beton- und Stahlbetonbauwerke sind während ihrer Nutzung oftmals zyklisch veränderlichen Belastungen ausgesetzt. Diese beschränken sich nicht nur auf lastabhängige Beanspruchungen, z.B. aus Verkehr bei Betonfahrbahndecken, sondern können ebenfalls lastunabhängig aus thermisch und hygrisch bedingten Eigenverformungen stammen. Die Überlagerung der verschiedenen zyklischen Belastungen kann zu einer mikrostrukturellen Schädigung (Degradation) des Betongefüges führen.
Die Veränderung des Betongefüges wiederum begünstigt den Eintrag externer Alkalien.
Typische Bauwerke bei denen solche AKR-begünstigenden Randbedingungen vorliegen sind Offshore- Windenergieanlagen und Verkehrsflächen aus Beton (Abb. 1). Bei Ersterer überlagern sich zyklische Belastungen aus Rotoren und Wind mit einer externen Alkalizufuhr aus dem Meerwasser. Die Verkehrsflächen hingegen widerfahren eine kontinuierliche zyklische Belastung aus dem überrollenden Verkehr und werden während des Winters mit alkalihaltigen Taumitteln beaufschlagt.

Abb.1: Betonfahrbahndecke (links) und Offshore-Windenergieanlagen (rechts)

Neben den externen Einflüssen auf eine AKR wird sie maßgeblich durch die verwendete Gesteinskörnung beeinflusst. Treten im Gesteinskorn Mikrorisse auf (geogen oder aufbereitungsbedingt), können Alkalien in das Innere der Gesteinskörnung eindringen und von dort aus eine AKR beschleunigen. (Abb. 2) Neben den einschlägig als akalireaktiv bekannten Gesteinskörnungen wie Opal, Flint und Grauwacke sind zwischenzeitlich weitere Gesteinskörnungen (Rhyolithe, Granodiorite, Oberrheinkiessplitte, usw.) als reaktiv identifiziert worden. Bei den letztgenannten Gesteinen stellt sich eine AKR meist spät und langsam ein (Typ „slow/late“), bei diesen kann aber nicht von einer generellen Alkalireaktivität ausgegangen werden [1].

Abb.2: AKR-Gel im Gesteinskorn

Bisherige Untersuchungen der AKR waren jahrelang auf Fälle mit interner Alkaliquelle beschränkt, d.h. die Alkalien gelangen lediglich über die Betonausgangsstoffe in das Bauteil. Zwar wurden die einzelnen schädigenden Einflüsse (AKR, zyklische Beanspruchung, thermische und hygrische Zwangsspannungen) bis dato in einschlägigen Studien untersucht, die gegenseitige Beeinflussung dieser Einwirkungen fand bisher jedoch wenig Beachtung.

2. Forschergruppe 1498

Um die hierfür relevanten Effekte grundlegend zu erforschen, wurde im Oktober 2011 die Forschergruppe FOR 1498 von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) eingerichtet (Federführung: Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Baustofftechnik). Im März 2015 folgte die Bewilligung einer zweiten Förderperiode für weitere drei Jahre. In fünf Teilprojekten wurden schwerpunktmäßig die grundlegenden Zusammenhänge zwischen Initiierung und Ausweitung von Vorschädigungen des Betongefüges, des Transports der Alkalien in das Betongefüge sowie des Transports der Alkalien in ggf. vorgeschädigte Gesteinskörner hinein und die dann von innen heraus erfolgende AKR-Gelbildung untersucht. Ebenso ist die Erforschung der Auswirkungen der AKR auf die mechanischen Eigenschaften des Betons ein Schwerpunkt der Projekte.

- Teilprojekt 1: Externer Alkalieintrag in mechanisch / thermisch vorgeschädigtes Betongefüge. Ruhr-Universität Bochum – Lehrstuhl für Baustofftechnik (Prof. Dr.-Ing. Rolf Breitenbücher)
- Teilprojekt 3: Numerisches Modell zur Beschreibung von Alkalitransport und AKR-induzierter Schädigung in Beton. Ruhr-Universität Bochum – Lehrstuhl für Statik und Dynamik (Prof. Dr. techn. Günther Meschke)
- Teilprojekt 4: Bewertung des Einflusses einer mechanisch induzierten Rissbildung auf den Verlauf der schädigenden AKR mit innovativen Prüftechniken. Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin (Prof. Dr. rer. nat. Birgit Meng, Dr.-Ing. Frank Weise)
- Teilprojekt 5: Transport- und Lösevorgänge im Gesteinskorn. Bauhaus-Universität Weimar – F.A. Fingerinstitut für Baustoffkunde (Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig)
- Teilprojekt 6: Schadensrisiko und Schadensentwicklung in Betonfahrbahndecken als Folge einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion. Karlsruher Institut für Technologie – Institut für Massivbau und Baustofftechnologie (Prof. Dr.-Ing. Harald S. Müller)

Diese Studien erstrecken sich somit über mehrere Skalen: Auf Mikroebene werden die Prozesse in und um das einzelne Gesteinskorn betrachtet, die Mesoebene erfasst die interaktiven Vorgänge im inhomogenen Werkstoff „Beton“, während auf Makroebene die Auswirkungen einer AKR-bedingten Schädigung auf die mechanischen Eigenschaften des Betons und in Folge auf Betonbauteile (hier: Betonfahrbahndecken) abgebildet werden.

Den bisher unbekannten Auswirkungen einer kombinierten Einwirkung aus zyklischer Belastung und externem Alkalieintrag auf eine AKR wurde in der netzgestützten Forschergruppe in enger Abstimmung sowohl experimentell als auch numerisch nachgegangen. Die dabei entwickelten Modelle werden durch die Ergebnisse der Laboruntersuchungen validiert.

3. Untersuchungen

Insbesondere bei Betonfahrbahndecken spielen die zyklisch wiederkehrenden Verkehrslasten eine wesentliche Rolle. Diese können auch unterhalb der Kurzzeitfestigkeit des Betons zu einem Versagen infolge Ermüdung führen. Das Versagen tritt in Abhängigkeit der Amplitude der Belastung entweder schon nach wenigen tausend oder aber erst nach mehreren Millionen Lastwechseln auf. Im Zuge der Ermüdung kommt es zu einer Schädigung des Betongefüges durch entstehende Mikrorisse.
Die Untersuchung der ermüdungsbedingten Schädigung erfolgte innerhalb der Forschergruppe an großformatigen Probekörpern (180 x 50 x 27 cm^3), welche mit bis zu 10 Mio. Lastwechseln in einem 4-Punkt-Biegezugversuch belastet wurden. (Abb. 3) Es zeigte sich dabei anhand begleitender Ultraschalllaufzeitmessungen eine deutliche Abhängigkeit der induzierten Schädigung nicht nur von der Lastzyklenzahl, sondern vor allem auch von der Höhe der Amplitude der Belastung. [2] An mikroskopischen und auch röntgentomographischen Untersuchungen wurden die Mikrorisscharakteristika bestimmt. Mit zunehmender Schädigung manifestierte sich vor allem ein größere Mikrorissanzahl während die Risslänge (ca. 1.500 µm) und –breite (ca. 5,0 µm) weitestgehend konstant blieben. (Abb. 3) [3]

Abb.3: Versuchsstand zum zyklischen Belasten großformatiger Probekörper (links) und Mikroriss im Betongefüge (rechts)

Das Eindringen externer Alkalien hängt maßgeblich von dem Zustand des Betongefüges ab. Ist dort eine signifikante Schädigung vorhanden, so können auch Alkalien tiefer in das Betongefüge eindringen. Dieser Effekt wird bei Betonfahrbahndecken zudem durch den überrollenden Verkehr verstärkt. (Abb.4) Beide Phänomene wurden im

Rahmen der Forschergruppe intensiv untersucht. Es ist festzuhalten, dass die Eindringtiefe flüssiger Medien mit zunehmender Schädigung zwar zunimmt und dieser Effekt auch durch den überrollenden Verkehr verstärkt wird, sich aber lediglich auf den oberflächennahen Bereich der Probekörper beschränkt. Alkalieintrag konnte lediglich in den ersten vier bis fünf cm nachgewiesen werden. (Abb.4)

Abb.4: Einwalken von NaCl-Prüflösung (links) Cl-Eindringtiefe (rechts)

Ein weiterer Untersuchungsschwerpunkt der Forschergruppe lag auf der Betrachtung des AKR Fortschritts zum einen in Abhängigkeit der Schädigung, zum anderen in Abhängigkeit externer Alkalizufuhr. Aus diesem Grund wurde mit Granodiorit bewusst eine Gesteinskörnung für die Betonzusammensetzung gewählt, welche nicht per se alkalireaktiv ist, sondern vielmehr in die Kategorie der slow/late-Gesteine fällt. Zunächst wurde dabei der Einfluss der Aufbereitung der Gesteinskörnung (verschiedene Brechertypen) auf die Alkalireaktivität untersucht. Die Aufbereitung im Kegelbrecher zeigte nach AKR-provozierender Klimawechsellagerung (KWL) einen geringfügig negativen Effekt verglichen mit der Aufbereitung im Backenbrecher.
Des Weiteren wurde der Einfluss einer zuvor induzierten Schädigung auf das AKR-Potenzial untersucht. Dabei ist sowohl bei zusätzlicher NaCl-Beaufschlagung während der KWL als auch mit H_2O-Beaufschlagung (ohne zusätzliche Alkalien) ein deutlicher Einfluss auf die resultierenden AKR-Dehnungen feststellbar. Insbesondere bei NaCl-Beaufschlagung zeigt sich dieser Effekt deutlich. (Abb. 5)

Abb.5: Dehnungen infolge KWL an geschädigten und ungeschädigten Probekörpern [4]

Neben der Untersuchung auf Makroebene, erfolgte die Betrachtung der AKR im Rahmen der Forschergruppe auch auf Meso- bzw. Mikroebene. Hierzu ist es gelungen synthetische AKR-Gele herzustellen und deren Quelldrücke in Abhängigkeit der Zusammensetzung zu erfassen. (Abb. 6) Zudem wurde das SiO_2-Löseverhalten der Gesteinskörnung unter NaCl-Zufuhr in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung untersucht. Beobachtbar ist, dass mit steigender Temperatur mehr SiO_2 gelöst wird, was zudem durch zugegebenes NaCl verstärkt wird.

Abb.6: Synthetisch hergestelltes AKR-Gel (links) und Einrichtung zur Messung von Quelldrücken (rechts)

Abgesehen von der zyklischen Belastung, werden die mechanischen Kennwerte des Betons (Steifigkeit, Festigkeit, Bruchenergie, usw.) vor allem auch durch die schädigende AKR beeinflusst, was sich in erheblichem Maße auf die Nutzung auswirken kann. Die innerhalb der Forschergruppe durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass allein die mechanisch induzierte Schädigung die Nettozugfestigkeit des Betons um bis zu 30 % reduzieren kann. Ebenfalls ist ein Einfluss von AKR-provozierender Lagerung auf die mechanischen Kennwerte erkennbar. Das Ausmaß der dadurch induzierten

Schädigung hängt wesentlich von der Beaufschlagung während der Lagerung (NaCl oder H_2O) ab. Die NaCl-beaufschlagten Probekörper verloren deutlich stärker an Zugfestigkeit als Probekörper, die mit H_2O beaufschlagt wurden. (Abb. 7)

Abb.7: Zentrische Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Beaufschlagung und Vorschädigung [4]

Ein herausstellendes Merkmal der Forschergruppe ist die enge Verknüpfung der experimentellen Untersuchungen mit der numerischen Modellierung der Schädigung. Hierzu erfolgte die Modellierung des Schädigungsprozesses der AKR von der Mikro- bis zur Makroebene. Das Ergebnis ist ein mehrskaliges AKR-Schädigungsmodell, welches in allen Skalen durch experimentelle Untersuchungen validiert werden konnte. Angefangen auf der Mikroebene wurden die Mikrorisse im Betongefüge, dem Zementstein und den Gesteinskörnungen berücksichtigt. Unter Beachtung der Schädigung ist auch das Eindringverhalten flüssiger Medien numerisch abgebildet (Abb. 8) und durch experimentelle Untersuchungen validiert. Auf Mesoebene wurde vor allem die Gelbildung in und um das Korn sowie die daraus resultierenden Quelldrücke nachgebildet. Hierbei ging auch die Kinetik der Gelbildung ein. Abschließend wurde auf Makroebene die entstehenden Dehnungen und daraus resultierenden Schädigungen modelliert.

Abb.8: Schema eines Mehrebenen-Mehrskalenmodell zur Ermittlung effektiver Diffusivitäten

4. Fazit

Die enge Vernetzung der Forschungspartner, auch in den einzelnen Teilaufgaben, ermöglichte eine ganzheitliche skalenübergreifende Betrachtung der AKR-Problematik. Untersucht wurden die Einflüsse der Porenstruktur und der zyklisch induzierten Degradation des Betongefüges auf die Transport- und Schädigungsprozesse. Des Weiteren konnten die Prozesse in und um die grobe Gesteinskörnung weiter verstanden werden. Letztlich erfolgte die Abbildung der Auswirkungen der interagierenden Effekte auf Makro-Ebene und die Beschreibung in entsprechenden Modellen. Weitere Validierungen vorausgesetzt, können diese dazu dienen die Folgen einer AKR auf Strukturebene für unterschiedliche Randbedingungen (hygrisch, thermisch, mechanisch, etc.) zu analysieren.

Danksagung

Die gesamte Forschergruppe dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung der Forschergruppe FOR 1498 „Alkali-Kieselsäure-Reaktionen in Betonbauteilen bei gleichzeitiger zyklischer Beanspruchung und externer Alkalizufuhr“.

Literatur/ References

[1] Stark, J. et. Al.: *Alkali-Kieselsäure-Reaktion.* Schriftenreihe des F.A. Finger-Institutes für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar, 2008.

[2] Breitenbücher, R. et. Al.: *Alkali-Silica Reaction in concrete pavements considering traffic and de-icing agents*. 13th International Symposium on Concrete Roads, Berlin, 2018.

[3] Przondziono, R. et. Al.: *Vorschädigungen in Beton infolge zyklischer Beanspruchungen und deren Auswirkung auf Transportprozesse im Hinblick auf eine schädigende AKR.* Beton- und Stahlbetonbau 110, H.1, S. 3-12, 2015.

[4] Wiedmann, A. et. Al.: *Effects of fatigue loading and alkali-silica reaction on the mechanical behavior of pavement concrete.* Structural Concrete, H. 18, S. 539-549, 2017

Ansprechpartner/ Autor:

Prof. Dr.-Ing. Rolf Breitenbücher rolf.breitenbücher@rub.de
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150

44801 Bochum

Fischer, K.; Urbonas, L.; Heinz, D.

Freisetzung von Alkalien und Silicium aus Gesteinskörnungen - Beitrag zur AKR in Beton?

Einleitung

Die Schädigung von Betonbauwerken durch Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) stellt ein weltweites Dauerhaftigkeitsproblem dar. In Deutschland sind insbesondere Fahrbahndecken und Flughafenbetriebsflächen aus Beton, aber auch Ingenieurbauwerke wie z.B. Brücken, von einer schädigenden AKR betroffen. Allein auf Betonfahrbahndecken des Bundesautobahnnetzes summieren sich Schadens- und Verdachtsflächen auf knapp 400 km Richtungsfahrbahn [1]. Ein entscheidender Faktor, ob eine schädigende AKR in Beton stattfindet, liegt in der petrographischen Zusammensetzung der verwendeten Gesteinskörnung. Insbesondere der Anteil reaktiver SiO_2-haltiger Mineralphasen (z.B. Chalcedon, kryptokristalliner Quarz und „Stressquarz") beeinflussen die Alkaliempfindlichkeit einer Gesteinskörnung. Als weiterer AKR-verschärfender Parameter wird die Freisetzung von Na^+ und K^+ aus der Gesteinskörnung betrachtet. Zahlreiche Autoren haben die Freisetzung von Alkalien aus alkalihaltigen Gesteinskörnungen bzw. Mineralphasen (v.a. Feldspat und Glimmer) bei Beanspruchungen in Calcium- und Alkalihydroxidlösungen nachgewiesen [z. B. 2 – 3]. Für die AKR-Situation in Deutschland und daran geknüpfte Regelwerke – v.a. für Fahrbahndeckenbeton – ist dieser Aspekt unter folgenden Gesichtspunkten von Relevanz:

- Hat eine Freisetzung von Alkalien aus Gesteinskörnungen überhaupt einen signifikanten Einfluss auf eine AKR und damit verbundene Schäden in der Baupraxis?
- Welche Mengen an Silicium und Alkalien werden in einschlägigen AKR-Prüfverfahren freigesetzt und welcher Zusammenhang besteht dabei zu zum AKR-Potential der Gesteinskörnungen?

Auf dem zweiten Punkt lag der Fokus des nachfolgend geschilderten Versuchsprogramms. Hierzu wurde die Freisetzung von Alkalien und Silicium während der Lagerung von Gesteinskörnungen in alkalischen Lösungen untersucht. Die Versuchsbedingungen orientierten sich an den Beanspruchungen bzw. Prüfparametern, denen Gesteinskörnungen im etablierten *60 °C-Betonversuch mit NaCl-Zufuhr* gemäß ARS 04/13 [4] ausgesetzt sind.

Ausgangsstoffe

Für das Versuchsprogramm wurde drei Granite aus Süddeutschland, eine alkalireaktive präkambrische Grauwacke (E III-S Material) und ein ausreichend alkaliunempfindlicher Rhyolith (E I-S Material) verwendet. Die mineralogische Zusammensetzung der Gesteinskörnungen und deren Verhalten im AKR-Schnellprüfverfahren nach Alkali-Richtlinie [5] sind Tab. 1 und Abb. 1 aufgeführt.

Tab.1: Mineralogische Zusammensetzung der verwendeten Gesteinskörnungen (quantitative XRD mittels Rietveld-Verfeinerung).

Mineralphase	Granit 1	Granit 2	Granit 3	Rhyolith	Grauwacke
Plagioklas An_{0-16}[1]	27,4	25,4	23,7	28,4	29,5[4]
Plagioklas An_{85-100}[2]	1,4	2,7	n.d.[3]	n.d.	
Kalifeldspat	28,5	19,1	33,2	33,6	5,6
Chlorit	2,7	3,9	1,2	0,2	4,2
Muskovit + Biotit	4,0	10,3	4,2	5,0	16,0
Quarz	35,9	37,4	37,7	30,6	36,2
Calcit	n.d.	1,2	n.d.	n.d.	n.d.
Pyroxen	n.d.	n.d.	n.d.	2,1	n.d.
Amorpher Anteil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8,6

An – Anorthitanteil; 1 – natriumreicher Plagioklas; 2 – natriumarmer Plagioklas; 3 - nicht detektiert;
4 – Plagioklase nicht differenziert

Abb.1: Dehnungsverhalten der verwendeten Gesteinskörnungen im AKR-Schnellprüfverfahren nach Alkali-Richtlinie

Versuchsprogramm

Zur Untersuchung der Silicium- und Alkalifreisetzung wurden die Gesteinskörnungen auf die Kornfraktion 0,5-1 mm zerkleinert und in KOH-Lösungen mit $Ca(OH)_2$ als Bodensatz über einen Zeitraum von bis zu 180 Tagen unter AKR-beschleunigenden Bedingungen mit und ohne NaCl-Zusatz beansprucht. Tab. 2 gibt eine Übersicht zu den wesentlichen Parametern und zu den Unterschieden in den Lösungszusammensetzungen bzw. Lagerungstemperaturen. Die Lagerung erfolgte unter Luftabschluss in mit Argon

gefüllten Weithalsflaschen aus Polypropylen (PP). Die Gesteinskörnungen wurden in Säckchen aus PP-Gewebe (Maschenweite: 0,30 mm) gefüllt, um sicherzustellen, dass diese während der Lagerung nicht mit dem $Ca(OH)_2$ in Kontakt kommt. In Tab. 3 ist eine Übersicht zur Versuchsmatrix dargestellt. Für jeden Untersuchungstermin der Lösungen (2, 7, 28, 90 und 180 d) wurde eine separate Probe hergestellt. Am Analysetag wurden die temperierten Proben für eine Dauer von 30 bis 60 Minuten bei 20 °C abgekühlt. Anschließend wurde die Lösung vom Feststoff (Gesteinskörnung und Bodensatz) abfiltriert und anschließend mittels ICP-OES analysiert.

Tab.2: Übersicht zu den Bedingungen und Variationen der Löseversuche

Parameter	**Versuchsbedingungen**
Temperatur	20 °C, 40 °C, 60°C
Dauer (Analysezeitpunkt)	0 d, 2 d; 7 d; 28 d; 90 d; 180 d
Lösungszusammensetzung	0,7 mol/L KOH
NaCl-Zugabe	ohne NaCl; 3 %; 10 %
Bodensatz	Calciumhydroxid (im Überschuss)
Massenverhältnis Lösung / Gestein	4:1 (60 g : 15 g)
Korngrößenzusammensetzung	0,5 – 1 mm aufgeteilt in: 50 M.-% 0,5-0,71 mm 50 M.-% 0,71-1 mm

Tab.3: Übersicht zu den durchgeführten Löseversuchen

Lösung	**0,7 mol/L KOH + $Ca(OH)_{2\ (gesättigt)}$**							
Temperatur	**60 °C**	**60 °C**	**60 °C**	**40 °C**	**40 °C**	**40 °C**	**20 °C**	**20 °C**
NaCl-Gehalt	**0%**	**3%**	**10%**	**0%**	**3%**	**10%**	**0%**	**10%**
Granit 1	x	x	x	x	x	x		
Granit 2	x	x	x	x	x	x		
Granit 3	x	x	x	x	x	x	x	x
Grauwacke	x	x	x	x	x	x	x	x
Rhyolith	x	x	x	x	x	x		

Ergebnisse und Diskussion

Silicium-Freisetzung aus den Gesteinskörnungen

In Abb. 2 sind die Si-Konzentrationen in den Lösungen in Abhängigkeit von der Lagerungstemperatur, der Gesteinsart und dem NaCl-Gehalt dargestellt. Grundsätzlich lässt sich daraus erkennen, dass die Si-Gehalte in der Lösung mit steigender Temperatur zunehmen. In den 40 °C-Versuchen ist mit steigendem NaCl-Gehalt eine Erhöhung der Si-Konzentration nachweisbar. Die

Gehalte an gelöstem Silicium variieren für die Proben mit dem alkaliunempfindlichen Rhyolith bei 0,4 mmol/L ohne NaCl-Zugabe, gegenüber 3,5 und 7,5 mmol/L unter Zusatz von 3 respektive 10 % NaCl. Für die alkaliempfindliche Grauwacke belaufen sich die Si-Gehalte der Lösungen ohne NaCl-Beanspruchung auf 38 mmol/L und 51 mmol/L für 10% NaCl. Ohne NaCl-Zufuhr verhält sich Granit 3 bei 40 °C hinsichtlich seiner Si-Freisetzung mit 0,8 mmol/L vergleichbar zu dem Rhyolith. Verhältnismäßig höhere Si-Gehalte – beispielweise 20,6 mmol/L bei 10% NaCl – werden erst durch Zusatz von NaCl erreicht. Die Si-Freisetzung aus Granit 1 und Granit 2 liegt in den 40 °C-Versuchen, unabhängig vom NaCl-Gehalt, stets unter 1 mmol/L. Durch Temperaturerhöhung von 40 auf 60 °C steigt die Si-Löslichkeit aller Gesteinskörnungen um das 5- bis 115-fache. Beim Rhyolith werden Si-Konzentrationen zwischen 48 (ohne NaCl) und 124 mmol/L (10% NaCl) gelöst. Unterhalb dieser Mengen bewegen sich die Gehalte an gelöstem Silicium aus Granit 1 und Granit 2. Die Zugabe von 10 % NaCl bewirkt für Granit 3 eine deutlich höhere Freisetzung an Silicium (193 mmol/L). Die höchsten Si-Gehalte nach 180 Tagen treten in den Lösungen mit Grauwacke auf und liegen zwischen 331 ohne und 597 mmol/L mit 10% NaCl. Unter praxisnahen Temperaturbedingungen bei 20 °C sind nach 180 d nur für die Grauwacke bei 10%iger NaCl-Beanspruchung geringe Mengen an Silicium (2 mmol/L) in der Lagerungslösung nachweisbar.

Abb.2: Si-Konzentrationen in Lagerungslösung nach 180 d in Abhängigkeit von Gesteinskörnung, Temperatur und NaCl-Gehalt

Alkali-Freisetzung aus den Gesteinskörnungen

Für die Betrachtung der Freisetzung von Alkalien aus der Gesteinskörnung in die Lösung wurden die Na^+-Konzentrationen in den Proben ohne NaCl-Zusatz betrachtet. Die Proben mit Rhyolith, Granit 1 und Granit 2 (Abb. 3, links) verzeichnen eine leichte Zunahme der Na-Konzentrationen. Von 3 mmol/L (Gehalt der Ausgangslösung) erfolgt eine Erhöhung um 2 bis 4 mmol/L bis zu einer Lagerungsdauer von 180 Tagen. Unterschiede zwischen den Lagerungstemperaturen bei 40 und 60 °C sind nicht feststellbar. Für die Grauwacke und Granit 3 (Abb. 3, rechts) ist ein anderes Verhalten zu beobachten. Unabhängig von den Temperaturen steigen die Na-Konzentrationen der Lösungen bis 28 Tage auf einen Höchstwert von 28 mmol/L für die Grauwacke und 16 mmol/L für Granit 3 an. Zwischen 28 und 180 Tagen sinken die Na-Gehalte auf 4 bis 6 mmol/L. Angesichts der mineralogischen Zusammensetzungen aller in den Versuchen verwendeten Gesteinskörnungen kommt als Quelle für die Natriumfreisetzung v.a. natriumreicher Plagioklas (z.B. Albit) infrage.

Abb.3: Entwicklung der Na-Konzentrationen der Lösungen bis 180 d in Abhängigkeit von Gesteinskörnung und Temperatur

Aluminium-Freisetzung aus den Gesteinskörnungen

In den verwendeten Gesteinskörnungen aus Granit und Rhyolith sind Glimmer und Feldspat die wesentlich aluminiumhaltigen Phasen. Entsprechend kann aus einem Aluminiumnachweis in der Lösung, eine Alkalireaktivität dieser Mineralphasen abgeleitet werden. Wie von HÜNGER [6] beschrieben, kann in Grauwacken zusätzlich eine nanokristalline γ-Al_2O_3-Phase als Al-Quelle fungieren. In den 60 °C-Löseversuchen ist für alle Gesteine gemeinsam feststellbar, dass die Al-Konzentration in den ersten Wochen bzw. Monaten ein Maximum erreicht und bei längeren Lagerungsdauern wieder abnimmt.

KRONEMANN [7] hat in ähnlichen Versuchen bei 80 °C derartige Verläufe der Al-Konzentration gleichermaßen festgestellt. Die Abnahme wird mit der Ausfällung alumosilikatischer Phasen erklärt, die einer schädigenden AKR entgegenwirken sollen. Der Zeitpunkt, an welchem die höchsten Al-Gehalte auftreten, hängt vom Gestein ab. Für die alkaliempfindliche Grauwacke stellt sich das Maximum nach 7 Tagen ein und liegt bei 6,9 mmol/L (3% NaCl).

Abb.4: Entwicklung der Al-Konzentrationen der Lösungen mit Rhyolith (links) und Grauwacke (rechts) bei verschiedenen Temperaturen und NaCl-Gehalten bis 180 d

Abb.5: Entwicklung der Al-Konzentrationen der Lösungen mit Granit 1 (links) und Granit 3 (rechts) bei verschiedenen Temperaturen und NaCl-Gehalten bis 180 d

In den Lösungen mit den anderen Gesteinen treten die höchsten Al-Gehalte zwischen 28 und 90 Tagen auf. Beim Rhyolith und bei Granit 1 liegen die höchsten Al-Konzentrationen bei 2,4 bzw. 3 mmol/L. Auffällig höhere Gehalte von maximal 8,3 mmol/L (ohne NaCl) an Aluminium treten in den Lösungen mit Granit 3 auf. Weiterhin lässt sich in den 60 °C-Versuchen mit Rhyolith, Granit 1 und Granit 3 feststellen, dass die Geschwindigkeit der Abnahme an Aluminium mit steigendem NaCl-Gehalt zunimmt. Dieser Zusammenhang stellt sich am deutlichsten für Granit 3 heraus (Abb. 5, rechts). In den 40 °C-Löseversuchen stellt sich bis 180 d kein Maximum ein. Auch dieser Zusammenhang stimmt mit Untersuchungen von KRONEMANN [7] überein. Für Granit 1, Rhyolith und Grauwacke liegen die Al-Konzentrationen bei 40 °C über den gesamten Beanspruchungszeitraum stets unter 2 mmol/L. Im Gegensatz dazu ist unter Zugabe von NaCl mit Granit 3 eine stetig steigende Zunahme der Al-Konzentrationen auf 3 bzw. 4 mmol/L messbar.

Schlussfolgerungen

Das AKR-Potential einer Gesteinskörnung hängt vor allem von der Löslichkeit ihrer SiO_2-haltigen Mineralphasen ab [6, 7]. Dieser Zusammenhang kann anhand der alkalireaktiven Grauwacke aus dem Versuchsprogramm nachvollzogen werden. Im AKR-Schnellprüfverfahren (SPV) nach Alkali-Richtlinie belegen die deutlichen Dehnungen, im Vergleich zu den restlichen Gesteinen, eine sehr hohe Alkalireaktivität dieser Grauwacke. Analog dazu unterscheiden sich auch die Mengen an gelöstem SiO_2 in Löseversuchen zwischen Grauwacke und den übrigen Körnungen. Zwei Granite und ein Rhyolith – die gemäß Ergebnissen des SPV als alkaliunempfindlich einzustufen sind – deuten auch in den Löseversuchen keine hohe Alkalireaktivität an. Abweichend davon zeigt ein weiterer verwendeter Granit (Granit 3) Anzeichen einer potentiellen Alkaliempfindlichkeit. Der Nachweis einer Natriumzunahme in KOH-Lösungen ohne NaCl-Zusatz, deutet darauf hin, dass einige Mineralbestandteile der Gesteinskörnungen – vermutlich Na-reicher Plagioklas – zumindest in geringem Umfang unter diesen Versuchsbedingungen alkaliempfindlich reagieren. Ein weiteres Indiz dafür liefert der zusätzliche Nachweis von Aluminium in den Lösungen, das – zumindest für die magmatischen Gesteine betrachtet – entweder aus den Glimmern und/oder eben dem Feldspat freigesetzt wurde.

Mit Blick auf den *60 °C-Betonversuch mit NaCl-Zufuhr* lässt sich eine Zunahme AKR-bedingter Betonschädigungen infolge eines NaCl-Eintrags erklären. Ein steigender NaCl-Gehalt bedingt eine höhere Freisetzung von Silicium aus der Gesteinskörnung, das für die Bildung der Reaktionsprodukte einer AKR zur Verfügung steht. Um ein unterschiedliches Reaktionsverhalten derartiger Gesteinsarten im *60 °C-Betonversuch mit NaCl-Zufuhr* und anderen AKR-Prüfverfahren mit NaCl-Zufuhr zu erklären, reicht alleinig die Betrachtung der gelösten Bestandteile in den alkalischen Lösungen nicht aus. Vor diesem Hintergrund werden zu den durchgeführten Versuchsreihen weitere Untersuchungen (XRD, Lichtmikroskopie, REM und ^{29}Si- und ^{27}Al- NMR) der

Feststoffe (Gestein und Bodensatz) durchgeführt, deren Auswertung noch nicht abgeschlossen ist.

Förderhinweis
Die Ergebnisse sind in im Rahmen eines IGF-Vorhabens 9077 BG „Verhalten verschiedener Gesteine in beschleunigten AKR-Prüfverfahren" entstanden. Das Vorhaben wird über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und –entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Literatur

[1] BUNDESTAG-DIP, Ausmaß der Schäden durch Alkali-Kieselsäure-Reaktion an Betonfahrbahndecken und Ingenieurbauwerken im Bundesfernstraßennetz. 2014, Bundestag DIP. p. 8

[2] CONSTANTINER, D. AND S. DIAMOND, (2003): Alkali release from feldspars into pore solutions; Cement and Concrete Research; Vol. 33 (4): p. 549-554

[3] MENENDEZ, E., R. GARCIA-ROVES, AND S. RUIZ, (2016): Alkali release from aggregates: contribution to ASR; Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Construction Materials; Vol. 169 (4)

[4] Allgemeines Rundschreiben Straßenbau Nr. 04/2013: Vermeidung von Schäden an Fahrbahndecken aus Beton in Folge von Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung; 2013; p. 10

[5] DAfStb-Richtlinie - Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton (Alkali-Richtlinie); Beuth Verlag, Berlin; 2013; p. 41

[6] HÜNGER, K.-J., (2007): The contribution of quartz and the role of aluminum for understanding the AAR with greywacke; Cement and Concrete Research; Vol. 37 (8): p. 1193-1205

[7] KRONEMANN, J. (2015): Untersuchung der zeitlichen Abhängigkeit von Löseprozessen in hochalkalischen Lösungen zur Charakterisierung der Alkaliempfindlichkeit von Gesteinskörnungen. BTU Cottbus, Dissertation

Ansprechpartner:

Kai Fischer kai.fischer@lsbb.sachsen-anhalt.de
Landesstraßenbaubehörde Sachsen-Anhalt
Zentrale
Rabahne 4
38820 Halberstadt

Liudvikas Urbonas urbonas@tum.de
Technische Universität München
Centrum Baustoffe und Materialprüfung
Baumbachstraße 7
81245 München

Hermerschmidt, W.; Böhm, M.; Müller, C.

Untersuchungen zum Einfluss des Sandes und der Prüflösung auf das Dehnungsverhalten von Betonen in AKR-Prüfverfahren

1. Einleitung

In Fahrbahndecken aus Beton besteht aufgrund der dynamischen Belastung und des Alkalieintrags von außen (Feuchtigkeitsklasse WS) ein hohes Risiko für das Auftreten einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR), wenn Betone mit alkaliempfindlichen Gesteinskörnungen eingesetzt werden. Um beim Neubau von Bundesfernstraßen Schäden infolge AKR sicher zu vermeiden, existieren Regelungen für die Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit von Gesteinskörnungen bzw. des AKR-Widerstandes von Betonen, die sich auf die Ergebnisse von Betonversuchen unter AKR beschleunigenden Bedingungen stützen. Bei der Anwendung dieser im ARS Nr. 04/2013 [1] zusammengestellten Regeln wird unterschieden in WS-Grundprüfungen von groben Gesteinskörnungen und AKR-Performance-Prüfungen an Betonen mit einer konkreten Zusammensetzung. Bei WS-Grundprüfungen wird die Alkaliempfindlichkeit einer groben Gesteinskörnung anhand eines Betonversuchs mit einer gemäß [1] festgelegten Betonzusammensetzung und ergänzender petrographischer und mineralogischer Untersuchungen beurteilt. Zur Herstellung der Betonprobekörper werden neben der zu prüfenden groben Gesteinskörnung ein definierter WS-Prüfzement und ein definierter WS-Prüfsand verwendet. Nach einer bestandenen WS-Grundprüfung kann die grobe Gesteinskörnung in Betonen für den geprüften Anwendungsbereich (Oberbeton 0/8 und/oder Ober-/Unterbeton D >8 gemäß [1]) ohne Einschränkungen hinsichtlich der Wahl der weiteren Ausgangsstoffe (Zement und Sand) verwendet werden. Damit wird im Gegensatz zu AKR-Performance-Prüfungen, deren Gültigkeit auf die geprüfte Betonzusammensetzung beschränkt ist, ein flexibler Einsatz der groben Gesteinskörnung ermöglicht.

Bei der Vorgehensweise gemäß [1] wird davon ausgegangen, dass eine betonschädigende AKR im Wesentlichen durch die grobe Gesteinskörnung verursacht wird. Diese Annahme beruht auf der Tatsache, dass für Deutschland bei Konstruktionsbetonen und Fahrbahndeckenbetonen unter Praxisbedingungen von keinem Schaden berichtet wurde, der alleine bzw. maßgebend durch den Sand verursacht wurde. In Veröffentlichungen außerhalb Deutschlands wird aufgezeigt, dass der im Beton eingesetzte Sand durchaus ein Potential für eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion aufweisen kann, vgl. bspw. [2, 3]. Erfahrungen aus WS-Grundprüfungen und AKR-Performance-Prüfungen haben zudem gezeigt, dass durch die Verwendung unterschiedlicher Sande bei sonst gleicher Betonzusammensetzung die Prüfergebnisse beeinflusst werden.

Es stellt sich daher die Frage, ob mit der aktuellen Vorgehensweise und den zugehörigen Beurteilungskriterien bei WS-Grundprüfungen und AKR-Performance-Prüfungen in allen Fällen eine konsistente Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit von Gesteinskörnungen bzw. des AKR-Widerstands von Betonen erreicht wird. Vor diesem Hintergrund wird im vorliegenden Beitrag ein Untersuchungsprogramm zur Charakterisierung der

Einflüsse des Sandes und der Prüflösung auf das Dehnungsverhalten von Betonen unter beschleunigenden Bedingungen in AKR-Prüfverfahren vorgestellt.

2. Untersuchungsprogramm

2.1 Ausgangsstoffe und Betonzusammensetzungen

Für die Durchführung der Untersuchungen wurden als grobe Gesteinskörnungen fünf Splitte der Fraktion 2/8 mm ausgewählt. Die Auswahl umfasste einen Rhyolith (R), einen Granit (G), zwei Basalte (B1, B2) sowie einen hinsichtlich AKR als inert einzustufenden Kalkstein (K). Als Sande wurden drei Natursande (S1, S2, S3) sowie ein hinsichtlich AKR als inert einzustufender Brechsand aus Kalkstein (S4) gewählt. Bei dem Natursand S1 handelt es sich um den in WS-Grundprüfungen eingesetzten WS-Prüfsand.

Durch verschiedene Kombinationen der groben und feinen Gesteinskörnungen sowie einem CEM I 42,5 N (WS-Prüfzement) wurden insgesamt 12 Betone mit der in Tabelle 1 dargestellten Zusammensetzung hergestellt. Die Betonzusammensetzung gemäß Tabelle 1 entspricht bei Verwendung des WS-Prüfsandes in der Fraktion 0/2 mm der Betonzusammensetzung „Oberbeton 0/8“ für WS-Grundprüfungen gemäß ARS Nr. 04/2013 [1].

Tab. 1: Zusammensetzung der untersuchten Betone

Betonzusammensetzung „Oberbeton 0/8“	
Zement:	430 kg/m³ CEM I 42,5 N; Na_2O-Äquivalent: 0,76 M.-%
Gesteinskörnung:	30 Vol.-% Sand 0/2 mm 70 Vol.-% Splitt 2/8 mm
Wasserzementwert:	0,45
Luftgehalt:	5,5 bis 6,5 Vol.-%

2.2 Untersuchungsmethoden

Die Splitte und Sande wurden mit dem Schnellprüfverfahren nach Alkali-Richtlinie des DAfStb [4] untersucht. Da das Schnellprüfverfahren für die Prüfung von Korngruppen mit Korngrößen ≥ 2 mm konzipiert ist, wurde die in [4] beschriebene Vorgehensweise bei der Prüfung der Sande abgewandelt. Im Gegensatz zu dem in [4] beschriebenen Vorgehen wurden die Sande ohne vorheriges Brechen und das Zusammenstellen einer festen Sieblinie zur Herstellung der Mörtelprismen verwendet.

Die 12 Betone wurden mit dem 60 °C Betonversuch mit Alkalizufuhr von außen durch eine 3 %ige und eine 10 %ige NaCl-Lösung untersucht. Aus jedem Beton wurden mindestens sechs Prismen mit den Abmessungen 75 x 75 x 280 mm³ und einbetonierten Messmarken zur Dehnungserfassung an den Stirnflächen hergestellt. Die Lagerung der Prismen erfolgte nach der Herstellung für einen Tag in den Formen bei 20 °C und 100 % relativer Feuchte (r. F.). Nach dem Entformen wurden die Prismen bis zum Alter von 28 Tagen nach dem folgenden Ablauf gelagert: 6 Tage bei 20 °C und 100 % r. F., 14 Tage bei 20 °C und 65 % r. F., 6 Tage bei 60 °C und 100 % r. F. sowie einen Tag

bei 20 °C und 100 % r. F.. Danach erfolgte die erste Messung der Dehnungen (Nullmessung). Im Anschluss begann die zyklische Beanspruchung der Prismen im 60 °C Betonversuch mit Alkalizufuhr. Der Versuchsablauf umfasste mindestens 14 Prüfzyklen nach dem folgenden Ablauf:

1. Fünf Tage Lagerung bei 60 °C im Trockenschrank
2. Zwei Tage Lagerung von drei Prismen eingetaucht in 3 %ige und drei Prismen eingetaucht in 10 %ige NaCl-Lösung, jeweils bei 20 °C
3. Sechs Tage Lagerung bei 60 °C und 100 % relativer Luftfeuchte
4. Ein Tag Lagerung bei 20 °C und 100 % relativer Luftfeuchte mit anschließender Messung der Dehnungen

Bei WS-Grundprüfungen bzw. AKR-Performance-Prüfungen gemäß ARS Nr. 04/2013 [1] erfolgt die Beurteilung der Eignung einer groben Gesteinskörnung bzw. eines Betons für die Feuchtigkeitsklasse WS anhand der Dehnung des Betons nach 10 Prüfzyklen (140 Tage Prüfdauer). Für den Nachweis eines ausreichenden Widerstandes gegen AKR darf die Dehnung nach 10 Prüfzyklen im 60 °C Betonversuch 0,30 mm/m bei Alkalizufuhr durch eine 3 %ige NaCl-Lösung bzw. sollte 0,50 mm/m bei Alkalizufuhr durch eine 10 %ige NaCl-Lösung nicht überschreiten [5], [6].

Nach Abschluss der 60 °C Betonversuche mit Alkalizufuhr wurden aus ausgewählten Betonprismen Dünnschliffe präpariert, die mikroskopisch auf Anzeichen einer schädigenden AKR untersucht wurden. Als Anzeichen für eine AKR wurden typische Reaktionsprodukte (Alkali-Kieselgel) in Luftporen und Rissen gewertet sowie Risse, die durch Zementstein und Gesteinskörner (Sandkörner, Splittkörner) verliefen oder die von Gesteinskörnern ausgingen.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse des Schnellprüfverfahrens nach Alkali-Richtlinie für die untersuchten Gesteinskörnungen sind in Abb. 1 dargestellt.

Abb. 1: Ergebnisse des Schnellprüfverfahrens nach Alkali-Richtlinie für die Splitte (links) und Sande (rechts)

Bei dem Basaltsplitt B1, dem Granitsplitt und dem Rhyolithsplitt lagen die Dehnungen nach 13 Tagen Prüfdauer auf einem sehr ähnlichen Niveau von rund 0,8 mm/m. Die Prüfung des Basaltsplitts B2 ergab eine deutlich geringere Dehnung. Ähnlich geringe Dehnungen wurden für den Kalksteinsplitt und den Kalksteinbrechsand S4 bestimmt, was aufgrund der Auswahl dieses Splittes und des Brechsandes als hinsichtlich AKR inerte Referenzmaterialien den Erwartungen entsprach. Die Prüfung der drei Natursande ergab für den Sand S3 die höchste Dehnung, für den Sand S1 eine etwas geringere Dehnung und für den Sand S2 die geringste Dehnung.

Abb. 2 zeigt die Dehnungen der Betone mit unterschiedlichen groben Gesteinskörnungen und WS-Prüfsand (S1) bzw. Kalksteinbrechsand (S4) im 60 °C Betonversuch mit Alkalizufuhr von außen. Die Zusammensetzungen der Betone, deren Dehnungsverläufe in einem Diagramm dargestellt sind, sind jeweils bis auf den Sand identisch.

Abb. 2: Dehnungsentwicklung der Betone mit unterschiedlichen groben Gesteinskörnungen und WS-Prüfsand (S1) bzw. Kalksteinbrechsand (S4) im 60 °C Betonversuch mit Alkalizufuhr von außen

Die direkte Gegenüberstellung der Dehnungsverläufe zeigt, dass in den untersuchten Fällen der Austausch des WS-Prüfsandes (S1) gegen Kalksteinbrechsand (S4) eine Reduktion der Dehnungen bewirkte. Dies deutet darauf hin, dass bei den Betonen mit WS-Prüfsand (S1) ein Teil der Dehnungen auf eine Reaktion des WS-Prüfsandes zu-

rückzuführen ist. Nach 10 Prüfzyklen (140 Tage Prüfdauer) war die Dehnung der Betone mit Kalksteinbrechsand (S4) um rund 15 % bis 40 % geringer als die Dehnung der entsprechenden Betone mit WS-Prüfsand. In allen Versuchen ergaben sich für den jeweiligen Beton mit WS-Prüfsand (S1) verglichen mit dem jeweiligen Beton mit Kalksteinbrechsand (S4) etwa proportionale Dehnungsverläufe, d. h. die Reduktion der Dehnungen durch den Austausch von S1 gegen S4 war im betrachteten Prüfzeitraum annähernd linear (Bestimmtheitsmaß der linearen Regression $R^2 \geq 0{,}93$). Bei den Basaltsplitten und dem Rhyolithsplitt wäre der verwendete Sand bei den Dehnungen nicht entscheidend für die Beurteilung der AKR-Reaktivität des Betons. Im Fall des Granitsplitts würde die Bewertung dagegen durchaus von dem verwendeten Sand beeinflusst.

Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der Betonversuche und denen des Schnellprüfverfahrens konnte weder für die Betone mit WS-Prüfsand (S1) noch für die Betone mit Kalksteinbrechsand (S4) festgestellt werden. Lediglich für den Basalt B2 korrelierten die geringen Dehnungen im Schnellprüfverfahren mit den Ergebnissen der entsprechenden Betonversuche. Der Basalt B1, der Granit und der Rhyolith zeigten im Schnellprüfverfahren ähnliche Dehnungen nach 13 Tagen Prüfdauer, während die Dehnungsverläufe der entsprechenden Betone sich signifikant unterschieden. Insbesondere die im Vergleich zu den anderen Betonen hohen Dehnungen der Betone mit dem Basalt B1 waren anhand der Ergebnisse des Schnellprüfverfahrens nicht vorauszusehen.

Die Beobachtungen bei der Untersuchung ausgewählter Betone im Dünnschliff passten in den meisten Fällen gut zu den jeweiligen Dehnungsverläufen und bestätigen den Einfluss des Sandes. So wurden etwa im Beton mit Rhyolithsplitt und Kalksteinbrechsand (S4) vereinzelt Hinweise auf eine Reaktion des Splittes beobachtet, während im Beton mit Rhyolithsplitt und dem WS-Prüfsand (S1) zusätzlich Hinweise auf eine Reaktion des Sandes auftraten. In den Betonen mit Basaltsplitt B2 und den Sanden S1 bzw. S4 traten keine eindeutigen Anzeichen für eine AKR auf.

In den Betonen mit Basaltsplitt B1 und den Sanden S1 bzw. S4 wurden zwar jeweils Hinweise auf eine AKR unter Beteiligung des Splittes und des Sandes (S1) bzw. des Splittes (im Beton mit S4) beobachtet. Die Häufigkeit der im Dünnschliff erkennbaren Anzeichen für eine AKR war in den Betonen mit Basaltsplitt B1 deutlich geringer als erfahrungsgemäß in Betonen vergleichbarer Zusammensetzung und mit vergleichbarer Dehnung im 60 °C Betonversuch mit Alkalizufuhr von außen üblich. Die Ursache hierfür ist noch unklar und wird weiter untersucht.

Die Dehnungen der Betone mit den Natursanden (S1, S2, S3) bzw. mit Kalksteinbrechsand (S4) in Kombination mit Kalksteinsplitt im 60 °C Betonversuch mit Alkalizufuhr von außen sind in Abb. 3 dargestellt. Der Beton S4K mit Brechsand und Splitt aus Kalkstein zeigte als Referenz mit hinsichtlich AKR inertem Sand und Splitt erwartungsgemäß geringe Dehnungen. Die Betone S1K, S2K und S3K mit den Natursanden S1, S2 und S3 in Kombination mit Kalksteinsplitt wiesen in den Versuchen mit einer 3 %igen NaCl-Lösung zum Beurteilungszeitpunkt nach 140 Tagen Dehnungen auf, die jeweils nah an dem für WS-Grundprüfungen bzw. AKR-Performance-Prüfungen verwendeten Beurteilungskriterium von 0,30 mm/m lagen. Auch bei der Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der Dehnungen zeigte sich in den Versuchen mit einer 3 %igen

NaCl-Lösung ein sehr ähnliches Verhalten der Betone S1K, S2K und S3K. In den Versuchen mit einer 10 %igen NaCl-Lösung zeigten diese Betone ein differenzierteres Verhalten. Bei dem Beton S1K mit dem WS-Prüfsand entsprach die Dehnung nach 140 Tagen Prüfdauer dem für WS-Grundprüfungen bzw. AKR-Performance-Prüfungen verwendeten Beurteilungskriterium von 0,50 mm/m. Bei den Betonen S2K und S3K ergaben sich höhere Dehnungen. Bei dem Beton S2K mit dem Natursand S2 waren zudem an den mit einer 10 %igen NaCl-Lösung geprüften Probekörpern makroskopisch sichtbare Risse mit einer maximalen Rissbreite von 0,4 mm nach 196 Tagen Prüfdauer feststellbar, während die anderen Betone keine makroskopisch sichtbaren Schadensmerkmale aufwiesen.

Abb. 3: Dehnungsentwicklung der Betone mit unterschiedlichen Natursanden (S1, S2, S3) bzw. mit Kalksteinbrechsand (S4) in Kombination mit Kalksteinsplitt im 60 °C Betonversuch mit Alkalizufuhr von außen

Ein Zusammenhang zwischen den Ergebnissen des Schnellprüfverfahrens für die Natursande S1, S2 und S3 und den entsprechenden Betonversuchen konnte nur bedingt festgestellt werden. Für den Natursand S2 ergab das Schnellprüfverfahren eine geringere Dehnung als für S1 und S3, in den Betonversuchen mit einer 10 %igen NaCl-Lösung zeigte der Beton S2K aber mit Abstand die höchsten Dehnungen. Für die restlichen Sande (S1, S3 und S4) wurden umso geringere Dehnungen in den entspre-

chenden Betonversuchen festgestellt, je geringer die Dehnung im Schnellprüfverfahren war, sodass hier ein qualitativer Zusammenhang zwischen den Ergebnissen bestand.

Die Ergebnisse für die Betone S1K, S2K und S3K deuten darauf hin, dass in den 60 °C Betonversuchen mit Alkalizufuhr bei diesen Betonzusammensetzungen eine AKR der Sande stattfindet. Es wird derzeit vermutet, dass aufgrund der hinsichtlich AKR inerten groben Gesteinskörnung (Kalksteinsplitt) die im System vorhandenen bzw. zugeführten Alkalien annähernd vollständig dem Sand als Reaktionspartner zur Verfügung stehen.

Die Beobachtungen bei den entsprechenden Dünnschliffuntersuchungen passten gut zu den Dehnungen der jeweiligen Betone. Es traten Anzeichen für eine AKR auf, an der die jeweiligen Natursande, wie erwartet jedoch nicht der inerte Splitt beteiligt war. In Abb. 4 sind in zwei Fotos gerissene Körner der Sande S2 bzw. S3 abgebildet. Die Risse waren in ihrer Fortsetzung im Zementstein auf beiden Seiten mit Alkali-Kieselgel gefüllt. Grundsätzlich war das Ausmaß der AKR-Anzeichen umso größer, je höher die Dehnung des Betons ausfiel.

Abb. 4: Gerissene Sandkörner in den Betonen S2K (links), S3K (rechts); Risse sind in ihrer Fortsetzung im Zementstein jeweils mit Alkali-Kieselgel gefüllt

4. Zusammenfassung

Im Rahmen des vorliegenden Beitrags wurde ein Untersuchungsprogramm zur Charakterisierung der Einflüsse des Sandes und der Prüflösung auf das Dehnungsverhalten von Betonen unter beschleunigenden Bedingungen in AKR-Prüfverfahren vorgestellt. Die verwendeten Gesteinskörnungen wurden mit dem Schnellprüfverfahren nach Alkali-Richtlinie untersucht. Die Dehnungsentwicklung von 12 Betonen unter AKR beschleunigenden Bedingungen wurde mit dem 60 °C Betonversuch mit Alkalizufuhr von außen durch eine 3 %ige und eine 10 %ige NaCl-Lösung geprüft. Ausgewählte Betonprobekörper wurden nach Abschluss der Betonversuche mittels Dünnschliffmikroskopie auf Anzeichen einer schädigenden AKR untersucht.

Bei den Betonen, die gemäß den Vorgaben des ARS Nr. 04/2013 [1] für die Zusammensetzung „Oberbeton 0/8“ und mit unterschiedlichen groben Gesteinskörnungen (Granit, Rhyolith sowie zwei Basalte) hergestellt wurden, wurde eine Reduktion der Dehnungen im 60 °C Betonversuch mit Alkalizufuhr festgestellt, wenn der WS-Prüfsand bei sonst gleicher Betonzusammensetzung gegen einen hinsichtlich AKR als inert einzustufenden Kalksteinbrechsand ausgetauscht wurde. Dies deutet darauf hin,

dass bei den Betonen mit WS-Prüfsand ein Teil der Dehnungen auf eine Reaktion des WS-Prüfsandes zurückzuführen ist. In den Dünnschliffuntersuchungen konnten zudem bei den Betonen mit WS-Prüfsand Merkmale einer AKR festgestellt werden, die eine Reaktion des WS-Prüfsandes zeigen.

Die Betone mit unterschiedlichen Natursanden in Kombination mit Kalksteinsplitt zeigten im 60 °C Betonversuch mit Alkalizufuhr Dehnungen im Bereich oder oberhalb der bei WS-Grundprüfungen und AKR-Performance-Prüfungen verwendeten Beurteilungskriterien von 0,30 mm/m (bei Alkalizufuhr durch eine 3 %ige NaCl-Lösung) bzw. 0,50 mm/m (bei Alkalizufuhr durch eine 10 %ige NaCl-Lösung). In den anschließenden Dünnschliffuntersuchungen konnten in den jeweiligen Betonen Merkmale einer AKR festgestellt werden, die eine Reaktion der jeweiligen Sande zeigen. Die Ergebnisse belegen, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen eine AKR der Sande stattfindet. Dies bedeutet nicht zwangsläufig, dass die untersuchten Sande in der Praxis alleine bzw. maßgebend zu einer schädigenden AKR führen würden. Bisher sind den Autoren aus Deutschland für Konstruktionsbetone und Fahrbahndeckenbetone solche Fälle nicht bekannt.

Die Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, dass die Wahl des Sandes die Prüfergebnisse des 60 °C Betonversuchs mit Alkalizufuhr beeinflussen kann. Dabei kann der Beitrag des Sandes unterschiedlich ausfallen und wird neben der im Beton enthaltenen groben Gesteinskörnung durch weitere Prüfparameter wie der NaCl-Konzentration der Prüflösung beeinflusst. In bestimmten Fällen ist somit anzuraten, die Einflüsse des Sandes genauer zu untersuchen, bspw. durch vergleichende Untersuchungen an einem Beton mit einem hinsichtlich AKR inerten Sand.

Die im vorliegenden Beitrag vorgestellten Ergebnisse sind Bestandteil des IGF-Vorhabens 19077 BG. Das IGF-Vorhaben 19077 BG der Forschungsvereinigung VDZ gGmbH wird über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Literatur

[1] Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (BMVBS): Allgemeines Rundschreiben Nr. 04/2013: *Vermeidung von Schäden an Fahrbahndecken aus Beton in Folge von Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR).* 2013

[2] Fournier, B.; Nkinamubanzi, P.-C.; Thomas, M. D. A.; Folliard, K. J.; Ideker, J. H.: *Evaluating potential alkali-reactivity of concrete aggregates - How reliable are the current and new test methods?* In: Proceedings of the 8th CANMET International Conference on Recent Advances in Concrete Technology, Montreal, 2006, pp. 21-44

[3] Lukschova, S., Prikryl, R., Pertold, Z.: Evaluation of the alkali–silica reactivity potential of sands. Magazine of Concrete Research, 61(8), pp. 645-654, 2009

[4] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton DAfStb (Hrsg.): *DAfStb-Richtlinie - Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton (Alkali-Richtlinie).* Berlin, Beuth, 2013

[5] Müller, C., Borchers, I., Eickschen, E.: *AKR-Prüfverfahren: Auf dem Weg zur Performance-Prüfung.* Beton- und Stahlbetonbau, 102(8): S. 528-538, 2007.

[6] Müller, C., Borchers, I., Eickschen, E.: Erfahrungen mit AKR-Prüfverfahren: *Hinweise zur Ableitung praxisgerechter Bewertungskriterien für Performance- und WS-Grundprüfungen.* Beton, 10: S. 397-404, 2012

Ansprechpartner:

Dr.-Ing. Wibke Hermerschmidt wibke.hermerschmidt@vdz-online.de

Dr. rer. nat. Matthias Böhm matthias.boehm@vdz-online.de

VDZ gGmbH
Tannenstraße 2
40476 Düsseldorf

Winnie Matthes and Stephane Cuchet

Sulfate resistance testing of mortars and concretes containing ground granulated blast-furnace slag with different alumina content

1. Introduction

The European cement standard SN EN 197-1:2011 lists CEM III/B and CEM III/C cements, among others, as per se high sulfate resistant. The content of granulated blast-furnace slag (Ggbfs) in these cements is higher than 65%. While this approach is proven and valid for European cement constituents and slags [1], some CEM III/B compositions were found to be susceptible to sulfate attack when tested in mortars [2], [3], [4], or concrete [5], [6] [7].

The sulfate resistance of slag cement concrete depends on the C_3A content of the clinker, on the alumina content of the Ggbfs, on the amount of Ggbfs in the cementitious phase, and on the water/binder ratio, which controls the permeability of the mortar or concrete [3], [8], [9], [10], [11]. An adequate Ca-sulfate content of slag composites and also the presence of minor amounts of limestone can improve sulfate resistance by decreasing the formation of monosulfate, especially in slag composites with an elevated alumina content [5], [12], [13].

Such insights have resulted locally in limitations of the alumina content in Ggbfs for high sulfate resistance applications, partially in combination with the C_3A content of the OPC. THe British standard BS 8500:2 (2006) states, that when the alumina content of the Ggbfs exceeds 14%, the C_3A content of the Portland cement shall not exceed 10% to ensure sulfate-resisting properties. The ACI-Report 233-R [14] prescribes, that sulfate resistant slag concrete tested according to ASTM C 1012 should contain at least 50 wt% of Ggbfs in the cementitious with the C_3A content of the OPC ranging to 12 wt.% as long as the alumina content in the Ggbfs would be lower than 11%.

Also the test method, especially the composition of the test solution, the nature of the specimen, mortar or concrete, and the exposure conditions and time determine the degree of sulfate attack. Widely used is the ASTM C1012 test of mortar specimens (1x1x11¼ in), which are cured until the compressive strength achieves 20 +/- 1 MPa. Then the samples are stored in a 50 g/l Na-sulfate solution at 23 +/-1°C. In Europe, no harmonized method exists. In Germany tests are often based on the method of Wittekindt [15] using 1x4x16 cm flat mortar prisms, which after 14 days curing are stored at 20°C in water and 29.8 g/l Na-sulfate solution, respectively. Other authors intensified the attack using EN mortar prisms of 4x4x16cm, which after curing for 90 days in saturated lime water were saw-cut to provide fresh surfaces, prior to exposure to Na-sulfate solutions of different concentrations [16].

All these methods are based on mortar samples for high reproducibility and easy handling. However there are doubts, that mortar reflects the performance of concrete against sulfate attack in the field. Therefore in Switzerland a sulfate resistance test for concrete was developed, the SIA 262/1_Annex D [17]. This study aims at comparing the sulfate resistance of Portland – Ggbfs composites when measured in mortar according to ASTM C 1012 and in concrete according to SIA 262/1_Annex D [17]. Moreover, by using Ggbfs of different proveniences and composition, also the influence of the Ggbfs quality on the sulfate resistance in mortar and concrete is investigated.

2. Materials and Experimental program

2.1 Raw materials

An ordinary Portland cement (OPC, CEM I 52.5N) and five Ggbfs were used in this study, along with natural Ca-sulfate. The OPC contained 60.7% Alite and 11.1% aluminate, including 2% orthorhombic C_3A. All five Ggbfs had an amorphous content of at least 95% and differed in their alumina content, basicity and fineness. The Ca-sulfate contained 78% gypsum, 10% Dolomite, 6% Anhydrite, 4% Quartz and 2% clay minerals. The complete chemical and mineralogical composition of the materials as well as their particle size distribution is given in [6]. Selected data are given in Table 1.

	Method	Unit	OPC	Ggbfs 1	Ggbfs 2	Ggbfs 3	Ggbfs 4	Ggbfs 5	Ca-sulfate
SiO_2	XRF	[%]	20.87	37.81	36.61	33.92	35.53	34.17	4.86
Al_2O_3	XRF	[%]	5.13	9.28	11.23	14.59	18.73	19.27	1.36
Fe_2O_3	XRF	[%]	2.07	0.47	0.34	0.54	0.55	1.20	0.52
CaO	XRF	[%]	64.61	38.08	41.89	42.65	34.81	33.31	29.27
MgO	XRF	[%]	1.09	10.68	7.52	5.91	6.85	9.68	2.62
SO_3	Leco	[%]	3.71	2.95	2.03	2.36	2.07	2.02	39.59
K_2O	XRF	[%]	0.63	0.51	0.45	0.39	0.71	0.78	0.61
Na_2O	XRF	[%]	0.33	0.32	0.34	0.20	0.50	0.22	0.19
TiO_2	XRF	[%]	0.26	0.36	0.66	0.57	0.65	0.76	0.05
CaO/SiO_2			-	1.01	1.14	1.26	0.98	0.97	-
Residue 45 μm	Sympatec 100	wt%	0.00	1.54	2.88	10.80	7.14	1.45	na
Diameter d50	Sympatec 100	μm	7.47	7	13.13	12.40	12.36	8.02	na
RRSB - slope n	Sympatec 100	-	1.07	1	1.13	0.87	1.01	0.99	na
RRSB - diameter d'	Sympatec 100	μm	9.80	10.1	16.13	18.50	17.71	11.08	na
GSEI		-	-	0.84	1.70	3.08	2.64	1.84	-

Table 1: Selected composition and fineness data of the materials used, incl. Ggbfs Sulfate Expansion Index (GSEI).

Fourteen composites were produced with and without addition of Ca-sulfate to a total of 3.8% SO_3 (Table 2). Ten composites represented CEM III/B cements according to EN 197-1, which would be per se high sulfate resistant. BS 8500:2 [18] would declare only the composites with Ggbfs 1 and 2 high sulfate resistant.

	OPC	Ggbfs 1	Ggbfs 2	Ggbfs 3	Ggbfs 4	Ggbfs 5	Ca-sulfate	Total	SR mortar test	SR concrete test
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ASTM C 1012	SIA 262/1_Annex D
Mix 1	32.0	68.0						100.0	+	+
Mix 1a	31.5	66.8					1.7	100.0	+	+
Mix 1b	50.0	50.0						100.0	+	-
Mix 1c	49.3	49.3					1.4	100.0	+	-
Mix 2	32.0		68.0					100.0	+	+
Mix 2a	30.9		65.7				3.4	100.0	+	+
Mix 2b	50.0		50.0					100.0	+	-
Mix 2c	48.7		48.7				2.6	100.0	+	-
Mix 3	32.0			68.0				100.0	+	+
Mix 3a	31.1			66.1			2.8	100.0	+	+
Mix 4	32.0				68.0			100.0	+	-
Mix 4a	30.9				65.7		3.4	100.0	+	-
Mix 5	32.0					68.0		100.0	+	+
Mix 5a	30.9					65.7	3.4	100.0	+	+

Table 2: Composite cements and testing program of sulfate resistance in mortar and concrete.

The mixes 1 b, c and 2b, c correspond to CEM III/A cements, according to EN 197-1. They were included to reflect the advice of ACI (2003) [14] on sulfate resisting slag composites, which nota bene is given based on experience with the North American low alumina slags.

2.2 Experimental program

The sulfate resistance of all composites was measured according to ASTM C 1012. The mortars were prepared in accordance to ASTM C 109 and contained 1375 g US standard sand and 500 g binder. The w/b was 0.45. The tests were conducted as described in ASTM C 1012 until 6 months with storage of the samples at 23.0 +/- 2.0°C in a solution with 50 g/l Na_2SO_4. After 6 months, the samples were stored at 20.0 +/-1.0°C and the Na_2SO_4 solution was not exchanged anymore.

The sulfate resistance of the mixes 1, 2, 3, 5 was tested also in concrete according to SIA 262/1_Annex D. The concretes contained 380 kg/m^3 binder, 152 kg/m^3 water (w/b 0.4), 0-4

mm round sand and 4-22 mm crushed aggregate with a grading curve according to DIN B-22. The paste content was in the range of 280-284 l/m^3. The target workability of S3 (100-150 mm slump) was adjusted by addition of Glenium C327 by BASF (Table 3).

	Mix 1	Mix 1a	Mix 2	Mix 2a	Mix 3	Mix 3a	Mix 5	Mix 5a
Glenium 327, % cementitious	0.73	0.73	0.83	0.73	0.73	0.83	0.73	0.73
Concrete Temp., °C	24.7	25.6	25.8	25.3	25.8	25.1	24.7	24.5
Density, kg/m3	2337	2345	2413	2402	2412	2390	2403	2398
Air, %	4.6	4.5	2.2	2.6	2.3	2.8	2.6	3.0
Compr. Strength, cube, 28d, MPa	63.4	63.9	71.2	70.6	71.9	73.5	67.2	62.4

Table 3: Dosage of Glenium C327 and selected concrete properties.

The test according to SIA 262/1_Annex D was done on 6 concrete cylinders, which were drilled from laboratory concrete cubes. The age of the concrete before sulfate testing was 28d, which is considerably longer than the 2-5 days age of the ASTM mortar to achieve 20 MPa before testing. The test according to SIA 262/1_Annex D comprises a first phase, which lasts 4 weeks. During 4 wetting-drying cycles sulfates are introduced into the concrete by capillary absorption. In the second phase, which lasts 8 weeks, the sulfate expansion of the samples during storage at 20°C in a 5% Na_2SO_4 solution is tested.

3. Results

3.1 Sulfate resistance of mortars according to ASTM C 1012

The differences in sulfate resistance of the 68% Ggbfs composites in the ASTM mortars with w/b of 0.45 (Fig. 1) is similar to those measured in ASTM mortars with a w/b of 0.54 [6].

The expansion of mix 1 with 68% Ggbfs 1 with the lowest alumina content was below the limits of ASTM C 1157 for high sulfate resisting (HS) cements and moderate sulfate resisting (MS) cements. The second highest expansion showed the mix with Ggbfs 2 with the second lowest alumina content, at least until 183 days. Afterwards expansion picked up and lead to the destruction of the samples after 439 days.

Fig. 1: Mortar expansion of the 68% Ggbfs / 32% OPC composites.

The third highest expansion had the mix with Ggbfs 5 with the highest alumina content. Like Ggbfs 1 also Ggbfs 5 was fine, which increased reaction rate, but also pore refinement. Moreover, Ggbfs 5 had an elevated MgO content, which results in the consumption of available aluminium in the formation of hydrotalcite-like phases [19]. Thus, the aluminium available for ettringite and monosulfate formation is reduced and so is the sulfate expansion. Mix 4 with Ggbfs 4 with 18.7% alumina and lower MgO exceeded the expansion limit for HS cements at 183 days, but passed at 365 days. After 439 days the samples had cracked. Mix

3 with Ggbfs 3 with a moderate alumina and low MgO cracked already before 182 d and thus had not even a moderate sulfate resistance. Apart from the alumina and MgO contents also the reactivity and thus availability of alumina from the Ggbfs seems to play an important role for sulfate resistance. Among Ggbfs 2, 3 and 4, Ggbfs 3 was the most reactive with a by a 50% higher mortar compressive strength at 2 days versus mix 2 [6].

The addition of Ca-sulfate had hardly an influence on the anyway very low expansion of mix 1. However, it significantly decreased sulfate expansion of the mortars 2, 3, 4, and 5 (Fig. 2), confirming the findings of [6]. Mix 2 met the HS specification only with Ca-sulfate addition. Also the expansion of mix 3 was reduced by Ca-sulfate addition, but not enough to confidently ensure HS properties. The sulfate expansion of the mixes 4 and 5 was reliably reduced to HS level.

Fig. 2: Mortar expansion of the 68% Ggbfs / 32% OPC composites with and without Ca-sulfate addition.

An adequate Ca-sulfate supply can favor the formation of ettringite over the potentially deleterious monosulfate. However the data show, that composition and fineness of the cement and Ggbfs determine the effectiveness of that measure. In cases where the HS target is not reached, mitigating measures include the optimization of the amount and type of Ca-sulfate added, change of the OPC, and/or optimization of the fineness of the constituents.

The reduction of the Ggbfs content from 68 to 50% in mortars 1c and 2c, respectively, resulted in an elevated sulfate expansion (Fig. 3).

While mix 1b with 50% Ggbfs 1 complied with the specifications of a HS cement, mix 2b with Ggbfs 2 with a higher alumina content, did not. The addition of Ca-sulfate in mix 2c reduced the sulfate expansion to HS level, but after 439 d the expansion picked up again. Thus, the effectiveness of the Ca-sulfate addition for the reduction of sulfate expansion of this mortar is questionable.

3.2 GSEI for predicting sulfate expansion according to ASTM C 1012

The sulfate expansion of Ggbfs-OPC composites according to ASTM C 1012 seems to be influenced for a given OPC by the chemical composition and reactivity of the Ggbfs.

Therefore [6] suggested the Ggbfs Sulfate Expansion Index (GSEI) for a rough prediction of the sulfate expansion of Ggbfs composites with a given OPC in the ASTM C 1012 test. It takes into account the alumina content of Ggbfs, its basicity, and glass content.However, the Ggbfs also differed significantly in their magnesium contents. Magnesium combines with aluminium to hydrotalcite-like phases [20] [21], thus reducing the amount of aluminium, which can react to other phases such as Aft and, subsequently, AFm [19]. Therefore the GSEI was modified as follows:

$$GSEI = \frac{(CaO * Al_2O_3 * Glass\ content)}{(SiO_2 * MgO * 100\%)}$$

Fig. 3: Mortar expansion of the 50% OPC / 50% Ggbfs composites with and without Ca-sulfate addition (dotted lines) compared to sulfate expansion of the corresponding 32% OPC / 68% Ggbfs composites.

The plot of the GSEI of the different Ggbfs (Table 1) versus the sulfate expansion of their 68% composites in the ASTM C1012 test at 183 days shows a strong correlation (Fig. 4).

Fig. 4: GSEI versus expansion of mortars with 68% Ggbfs according to ASTM C 1012. Data with w/b of 0.54 from [6]

Also the expansion data at 122 d correlate well with the GSEI and so do the results of mortars by [6], which were prepared with a w/b ratio of 0.54.

Thus the GSEI, when established for different Ggbfs qualities with a fineness range of d50 7-13 μm and for a defined Ggbfs dosage and w/b in combination with a defined OPC, can give a rough indication of the expected sulfate expansion of Ggbfs composites at a given point of time and about a potential requirement of corrective measures to achieve HS. Its robustness has to be confirmed with a wider variety of cements.

3.3 Sulfate resistance of concrete according to SIA 262/1 Annex D

The evaluation of the sulfate resistance of concrete according to SN EN 262/1_Annex D is based on the length change during storage in Na-sulfate solution between 4 and 12 weeks.

For all 4 formulations this length change was between 0.14 and 0.22‰, which is well below the 1‰ limit of the standard SN EN 206:2013, 2nd edition (Fig.5). The addition of Ca-sulfate had hardly any effect on the sulfate expansion of the concrete samples in the SIA 262/1_Annex D test (Fig. 5). The observed variations are in the order of the repeatability (r) of the samples of 0.047‰.

Fig. 5: Length change of the concrete samples between 4 and 12 weeks.
Red line: 1‰ expansion limit according to SIA 262/1_D.
Error bars: 2 x standard deviation (S_r) of 0.017‰.

This result is in agreement with SN EN 197-1:2011 that with CEM III/B cements sulfate resistant concretes can be produced. These results are also in line with the high sulfate resistance, which was recorded for concretes with CEM III/B cements in the context of the optimization and validation of the sulfate testing procedure of SIA 262/1_Annex D [22]. The authors also observed, that concrete with OPC and CEM II cements had a sulfate expansion beyond the limiting value, while concrete with sulfate resisting OPC met the specification.

4. Discussion

The results on sulfate resistance of 68% Ggbfs composites in concrete and in mortar give different insights, which is not surprising, considering the different material characteristics of mortar and concrete and the different age and maturity of the samples prior to testing.

Another comparative study on the sulfate resistance of OPC and Portland composite cements according to ASTM C 1012 and SIA 262/1_D revealed a strong correlation between sulfate expansion of the concretes with a w/b of 0.65 and the expansion of the corresponding ASTM mortars, but only a weak correlation when the concretes had a w/c of only 0.4 [23]. It was concluded, that when the concrete has a sufficiently high w/c and thus permeability, the SIA 262/1_D test can detect also the sensitivity of the binder towards sulfate attack, as observed in the ASTM C 1012 test. At the same time the SIA 262/1_D test also detects the influence of the concrete design, especially of the w/c on sulfate resistance. This is of high practical relevance, because the w/c has a stronger influence on sulfate expansion than the sulfate resistance of the cement. As a consequence, in practice also concrete with sulfate resistant cements can develop massive damages due to sulfate expansion. Usually however, these damages are limited to zones of poor concrete quality, i.e. high porosity [24], which facilitates the ingress of sulfate containing solutions into the concrete structure.

The w/b of the concrete in the present study was 0.40, which resulted in a dense microstructure with low permeability. Therefore the influence of the binder properties as detected by the ASTM mortar test was superimposed in the SIA 262/1_D test by the concrete design and all concretes were sulfate resistant. Therefore, with a suitable concrete design with a sufficiently low w/b and limited permeability it is possible to produce sulfate resistant concrete, even if the binder would not be sulfate resistant according to ASTM C 1012. This outcome is in line with the findings of [25], who conducted a long term non-accelerated laboratory testing program on the sulfate resistance of concretes with composites of OPC and fly ash at different w/c. The authors found, that concretes with a w/c of max. 0.45 and an unhydrated C_3A content <8% showed no failure during the 40 years exposure period to severe sulfate attack.

5. Conclusion

The sulfate resistance of cements and binders with 68% Ggbfs in the ASTM C 1012 test is determined, for a given OPC, by the alumina and magnesia contents of the Ggbfs, but also by its reactivity and thus, basicity.

The addition of Ca-sulfate can reduce sulfate expansion in the ASTM C 1012 test by favoring the formation of ettringite over the potentially deleterious monosulfate, but the effectiveness of that measure depends on composition and fineness of the Ggbfs and OPC.

The dosage of Ggbfs in the binder plays an important role for its sulfate resistance. While a minimum dosage of 66% are regarded sufficient for European Ggbfs, for the usually low-alumina Ggbfs from North America also 50% can be sufficient. However, for highly reactive Ggbfs with high alumina contents and only moderate MgO, also 68% Ggbfs composites may not be sulfate resistant in the ASTM C 1012 test. In such a case, even a Ca-sulfate addition may not reliably ensure HS. Here, further optimization measures are required to achieve a HS cement.

The Ggbfs Sulfate Expansion Index, GSEI, can be used for a rough indication of sulfate expansion in the ASTM C 1012 test for different Ggbfs in combination with an OPC of given quality. Its robustness has to be confirmed with a wider variety of materials.

When the sulfate resistance of concrete with the 68% Ggbfs composites was tested according to SIA 262/1_Annex D, all concretes were sulfate resistant, regardless of Ggbfs quality or Ca-sulfate addition. This is in agreement with EN 197-1, that with CEM III/B cements sulfate resistant concrete can be produced and with studies which showed, that an adequate concrete design, especially a w/b below 0.45, has a stronger influence on the sulfate resistance of concrete than the binder properties.

The ASTM C 1012 and the SIA 262/1_Annex D tests give different insights into sulfate resistance. The ASTM C 1012 test detects the sulfate resistance of the binder very sensitively. Not only differences in binder composition, but also the influence of the properties of single binder constituents, such as Ggbfs, and the effect of Ca-sulfate additions can be measured. When tested according to the SIA 262/1_D concrete test, all 68% Ggbfs composites were sulfate resistant. It can be concluded, that sulfate resistant concrete according to SIA 262/1_D can be produced with an adequate concrete design with a sufficiently low w/b, in this study 0.40, even if the binder would not be sulfate resistant according to ASTM C 1012. Thus, the impact of the concrete design, especially of the w/b, which controls concrete permeability and thus the ingress of sulfate in the concrete structure, superimposes the influence of the sulfate resistance of the cement and binders.

References

[1] K. Lipus and S. Puntke, «Sulfate resistance of concrete with different compositions,» in *Betontechnische Berichte*, VDZ, G. Thielen, 2001-2003, pp. 169-180.

[2] J. P. Van Aardt and S. Visser, «The Behaviour of Mixtures of Milled Granulated Blast-Furnace Slag and Portland Cement in Sulfate Solution,» *CSIR Research Report 254, NBRI Bulletin 47,* pp. 1-8, 1967.

[3] F. W. Locher, «The Problem of the Sulfate Resistance of Slag Cements,» *Zement Kalk Gips,,* Bd. 9, pp. 395-401, 1966.

[4] G. Osborne, «Determination of the Sulfate Resistance of Blast-Furnace Slag Cements Using Small-Scale Accelerated Methods of Tests,» *Advance in Cement Research,* Bd. 2, Nr. 5, p. 21 – 27, 1989.

[5] D. D. Higgins, «Increased sulfate resistance of ggbs concrete in the presence of carbonate,» *Cement and Concrete Composites,* Bd. 19, pp. 913-919, 2003.

[6] W. Matthes and M. Baalbaki, «About the sulfate resistance of slag composites,» *Cement Lime Gypsum Int. (ZKG),* 2015.

[7] G. J. Osbourne, «The Sulfate Resistance of Portland and Blastfurnace Slag Cement Concretes,» *ACI SP-125,* pp. 1047-1071, 1991.

[8] «ACI 233R-95: Ground Granulated Blast-Furnace Slag as a Cementitious Constituent in Concrete,» 1995.

[9] D. Higgins and M. Uren, «The effect of ggbfs on the durability of concrete,» *Concrete,* pp. 17-19, 1991.

[10] D. D. Higgins and N. J. Crammond, «Resistance of concrete containing ggbs to the thaumasite form of sulfate attack,» *Cement and Concrete Composites,* Bd. 25, pp. 921-929, 2003.

[11] J. Frearson and D. Higgins, «Sulfate resistance of mortars containing ground granulated blast-furnace slag with variable alumina content,» *ACI-SP 132,* Bd. 2, pp. 1525-1542, 1992.

[12] R. Gollop and H. Taylor, «Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. V. Comparison of different slag blends,» *Cement and Concrete Research,* Bd. 26, pp. 1029-1044, 1996.

[13] S. Ogawa, T. Nozaki, K. Yamada, H. Hirao and R. D. Hooton, «Improvement of sulfate resistance of blended cement with high alumina slag,» *Cement and Concrete Research,* Bd. 42, pp. 244-251, 2012.

[14] «ACI 233R-03: Slag cement in concrete and mortar,» American Concrete Institute, 2003.

[15] W. Wittekindt, «Sulfatebeständige Zemente und ihre Prüfung,» *Zement Kalk Gips,* Bd. 13, Nr. 2, pp. 565-572, 1960.

[16] W. Kunther, B. Lothenbach und K. Scrivener, «Influence of bicarbonate ions on the deterioration of mortar bars in sulfate solutions,» *Cement and Concrete Research,* Bd. 44, pp. 77-86, 2013.

[17] SIA, «SIA 262/1: Betonbau - Ergänzende Festlegungen,» Schweizerischer Ingenieur- und Architektenverein, 2013.

[18] «BS 8500:2 Concrete – Complementary British Standard to BS EN 206-1,» BSI British Standards, 2006.

[19] W. Wassing, «Relationship between the chemical reactivity of granulated blastfurnace slags and the mortar standard compressive strength of the blastfurnace cements produced from them,» *Cement International,* Bd. 1, pp. 95-109, 2003.

[20] H. S. Pietersen, «Reactivity of fly ash and slag in cement,» Technische Universiteit Delft, 1993.

[21] M. Regourd, «Structure and behaviour of slag Portland cement hydrates,» in *Proceedings of the 7th Int. Congress on the Chemistry of Cement*, Paris, 1980.

[22] R. Loser and A. Leemann, «Sulfatwiderstand von Beton: verbessertes Verfahren basierend auf der Prüfung nach SIA 262/1, Anhang D,» Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK, Bundesamt für Strassen, Bern, 2013.

[23] F. Moro and A. Leemann, «Sulfate resistance testing, mortar vs. concrete testing,» in *Proceedings of the workshop external sulfate attack, 3-4 November 2016, Laboratório Nacional de Engenharia Civil*, Lisboa, 2016.

[24] A. Leemann and R. Loser, «Analysis of concrete in a vertical ventilation shaft exposed to sulfate-containing groundwater for 45 years,» *Cement and Concrete Composites,* Bd. 33, pp. 74-83, 2011.

[25] P. J. Monteiro and K. E. Kurtis, «Time to failure for concrete exposed to severe sulfate attack,» *Cement and Concrete Research,* Bd. 33, pp. 987-993, 2003.

Authors

Winnie Matthes
Dr. sc. techn. ETH
Holcim (Schweiz) AG
Zementweg 1, CH-5303 Würenlingen
winnie.matthes@lafargeholcim.com

Stephane Cuchet
Holcim (Schweiz) AG
Case postale 17, CH-1312 Eclépens
stephane.cuchet@lafargeholcim.com

Iskhakov, T., Timothy, J.J., Meschke, G.

Mehrskalenmodellierung von AKR-induzierter Schädigung in Betonbauteilen

1. Einleitung

Betongebäude, wie Fahrbahndecken, Dämme und Brücken, welche alkaliempfindliche Gesteinskörner und genügend Feuchtigkeit in der Porenstruktur besitzen, sind von Schäden durch Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) [1] gefährdet. Betondegradation als Konsequenz der AKR entsteht, wenn Alkalien und Hydroxidionen in der Porenflüssigkeit Silanole und Siloxane Bindungen in alkaliempfindlichen Gesteinskörnern zerstören und dabei ein quellfähiges Alkali-Kieselsäure-Gel erzeugen. Wenn genug Feuchtigkeit vorhanden ist, schwillt das Gel an und erzeugt einen internen Druck, welcher Spannungen und damit das Mikrorisswachstum verursacht. Der Prozess des Mikrorisswachstums bewirkt sowohl Degradation als auch Expansion in der Makroebene des Betons [2]. Solche Degradationsprozesse involvieren die Interaktion von mehreren physikalischen Phänomenen in unterschiedlichen Ebenen. In dieser Arbeit präsentieren wir ein Mehrskalenmodell zur Charakterisierung solcher komplexen Prozesse. Als erstes werden wir in dieser Arbeit das mikromechanische Modell von AKR-induzierter Degradation und Expansion, das in [3] entwickelt wurde, vorgestellt. Dabei liegt der Fokus auf der Rolle des internen Druckes, welcher durch Ausbreitung des Alkali-Kieselsäure-Gels in den Mikrorissen im Gesteinskorn und in dem Zementstein entsteht (s. Abb. 1). Ferner erweitern wir das Modell mit der Kinetik der Alkali-Kieselsäure-Reaktion mit Hilfe von partiellen Differentialgleichungen.
Der Artikel ist wie folgt gegliedert: In Abschnitt 2 präsentieren wir ein Mehrskalenmodell zur Charakterisierung der gesamten Expansion des Betons als Folge des Mikrorisswachstums in den alkaliempfindlichen Gesteinskörnern und in dem Zementstein. In Abschnitt 3 entwickeln wir ein Reaktions-Modell für die Charakterisierung eines expandierten Gels in und um die alkaliempfindlichen Gesteinskörner basierend auf den Ratengleichungen. Im anschließenden Abschnitt 4 kombinieren wir beide Teilmodelle, um eine zeitabhängige Expansion und Zerfall von Beton durch AKR zu gewinnen. Im Abschnitt 5 fassen wir die Ergebnisse zusammen und liefern eine Schlussfolgerung.

2. Mikrorisswachstum
2.1. Poromechanik zur Beschreibung der Schädigung im Beton

Wir beachten REVs (repräsentatives Elementarvolumen) in zwei Ebenen (s. Abb. 2): in der Beton Ebene und in der Gesteinskorn/Zementstein Ebene. Das REV in der Beton Ebene ist charakterisiert durch die verteilten kugelförmigen Gesteinskörner eingebettet in der Zementstein Matrix. Das REV in der Gesteinskorn/Zementstein Ebene ist charakterisiert durch Mikrorisse eingebettet im intakten, homogenen Gesteinskorn und in dem Zementstein. Angenommen sind die Mikrorisse als „pfennigförmig“ mit Rissradius *w* und Rissbreite *c* ($c \ll w$), welche sich durch einen internen Druck, verursacht durch anschwellendes Alkali-Kieselsäure-Gel, entwickeln können. Der Mikroriss Volumenanteil lässt sich wie folgt berechnen.

$$V_c^i = \frac{4}{3}\pi n^i (w^i)^2 c^i. \tag{1}$$

Abb.1: Charakterisierung der Schädigung des Betons: a) Gesteinskorn und Zementstein enthalten Mikrorisse; b) schwellendes Alkali-Kieselsäure-Gel verursacht Mikrorisswachstum; c) Expansion des Gesteinskorns führt zur Bildung von neuen Rissen in dem Zementstein; d) neu entstandene Risse wachsen wegen des Geldrucks.

Abb.2 Charakterisierung von Beton in verschiedenen Ebenen: a) strukturelle Ebene; b) Beton Ebene (repräsentatives Elementarvolumen) bestehend aus der Zementstein Matrix mit eingebetteten kugelförmigen Gesteinskörnern; c) Zementstein/Gesteinskorn Ebene mit verteilten „pfennigförmigen" Mikrorissen; d) „pfennigförmiger" Mikroriss.

Hierbei kennzeichnet *i* den Komponenten (Gesteinskorn: *i*=*a*, Zementstein: *i*=*c*), n^i ist die als konstant angenommene Dichte der Mikrorisse. Der Steifigkeitstensor des Gesteinskorns und des Zementsteins beinhaltet verteilte Mikrorisse und berechnet sich nach

$$\boldsymbol{C}^i = \boldsymbol{C}^i_{solid} - V^i_c \boldsymbol{C}^i_{solid} : \boldsymbol{A}^i, \qquad (2)$$

wo $\boldsymbol{C}^i_{solid}$ der Steifigkeitstensor des stabilen Gerüstes (ohne Mikrorisse) und $\boldsymbol{A}^i$ der „Dehnungskonzentrationstensor" ist.

Der interne Druck, welcher zur stabilen Mikrorissausbreitung führt berechnet sich durch die Griffith Energiebilanz [4]:

$$p^i = \sqrt{-\frac{4\pi}{3}\frac{G^i_f}{w^i}} \left[(\boldsymbol{C}^i)^{-1} : \frac{\partial \boldsymbol{C}^i}{\partial \epsilon^i} : (\boldsymbol{C}^i)^{-1} \right]^{-1/2}, \qquad (3)$$

mit Bruchenergie G^i_f und Rissdichten Paramater ϵ^i.

Die berechneten Drücke sind zum Erlangen der volumetrischen Expansion des Gesteinskorns und des Zementsteins durch das Wachstum der bereits vorhandenen Mikrorisse, in die Zustandsgleichung der Poromechanik [4] einzufügen

$$\boldsymbol{\sigma}^i = \boldsymbol{C}^i : \boldsymbol{\varepsilon}^i - \boldsymbol{B}^i p^i. \qquad (4)$$

Hierbei ist $\boldsymbol{B}^i$ der Biot Tensor. Mit Beachtung der nicht vorhandenen externen Last, lassen sich diese Expansionen als Eigendehnungen des Gesteinskorns und des Zementsteins betrachten. Diese werden mit Hilfe der LEVIN's Theorie homogenisiert, um die gesamte, spannungsfreie Expansion des Betons in der Makroebene zu erhalten. Die Steifigkeit des Betons in der Strukturebene lässt sich durch Mean-Field-Ansätze [4, 5] mit der Annahme eines kugelförmigen Gesteinskorns mit der Steifigkeit $\boldsymbol{C}^a$ eingebettet in der Zementstein Matrix mit der Steifigkeit $\boldsymbol{C}^c$ bestimmen.

2.2. Degradation des Zementsteins infolge der Expansion von Gesteinskorn

Abb.3: Risswachstum um das **schwellende** Gesteinskorn während einachsiger Zugbeanspruchung (a-c) oder Druckbeanspruchung (d-f). Bilder (a, d) zeigen Geometrie und Lastfall. Bilder (b, e) stellen die Lage der maximalen Spannung des Partikels dar, die mit Hilfe von Eshelby's Tensor bestimmt wurde. Bilder (c, f) zeigen den Rissverlauf, der mittels explizite numerische Simulation gewonnen wurde. Die grünen Punkte und Linien bezeichnen die Lage des Anfangsrisses.

Abb.4: Risswachstum um das **nicht schwellende** Gesteinskorn während einachsiger Zugbeanspruchung (a-c) oder Druckbeanspruchung (d-f). Bilder (a, d) zeigen Geometrie und Lastfall. Bilder (b, e) stellen die Lage der maximalen Spannung des Partikels dar, die mit Hilfe von Eshelby's Tensor bestimmt wurde. Bilder (c, f) zeigen den Rissverlauf, der mittels explizite numerische Simulation gewonnen wurde. Die grünen Punkte und Linien bezeichnen die Lage des Anfangsrisses.

Zusätzlich zur Abnutzung des Zementsteins aufgrund von bereits vorhandenen Mikrorissen, Expansion des Gesteinskorns könnte im späteren Verlauf zur Bildung von neuen Rissen in dem Zementstein führen. Die Zugspannungen um das Gesteinskorn lassen sich mit Hilfe des ESHELBY Tensors darstellen. Für den Fall von Expansion des kugelförmigen Gesteinskorns, ohne Beachtung von externen Lasten oder Restriktionen sind die Spannungen in der Zementstein Matrix einheitlich. Nichtsdestotrotz, betrachten wir nun eine aufgetragene Last, zur Bestimmung des Anfangspunktes und der Anfangsform des Risses, welcher sich um das expandierende Gesteinskorn bilden könnte. Angenommen wird ein expandierendes, kugelförmiges Partikel, eingebettet in der Zementstein Matrix. Am Rand der Matrix, sind Zug- (Abb. 3a) und Druckkräfte (Abb. 3d) aufgetragen. Die Lage der maximalen Spannung um das Partikel, d.h. die vermutete Lage des Anfangsrisses, ist in Abb. 3b und 3e abgebildet. In guter Übereinstimmung sind hier die analytischen Ansätze und die explizite numerische Simulation (Abb. 3c und 3f), welche mit Hilfe von Interface-Modell [6] durchgeführt wurde. Außerdem empfehlen die numerischen Ergebnisse eine ringförmige Riss Morphologie Bildung um das expandierende Gesteinskorn. Ohne externe Lasten oder Restriktionen, kann sich der ringförmige Riss an jeder Stelle um das Gesteinskorn bilden, da wie bereits erwähnt der Spannungszustand theoretisch einheitlich ist. Um die anisotropen Effekte berücksichtigen zu können, nehmen wir den ringförmigen Riss senkrecht zu den drei Richtungen *x*, *y*, *z* an. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass der

a) b) c)

Abb.5: Bildung und Wachstum von ringförmigen Riss: a) Zugspannungen um das expandierende Gesteinskorn; b) Bildung von ringförmigen Rissen der Größe *s*; c) Wachstum der ringförmigen Risse durch einen internen Druck.

Rissbildungsmechanismus um das expandierende und um das nicht expandierende Gesteinskorn sich unterscheidet. Zur Illustration ist die Lage des Anfangsrisses und die Rissentwicklung um ein nicht expandierendes Gesteinskorn in Abb. 4 dargestellt.

2.3. Verformung und Ausbreitung von ringförmigen Rissen um das Gesteinskorn

Das oben genannte Konzept der ringförmigen Risse ist im mikromechanischen Modell im Folgenden angewendet. Als erstes sind die Zugspannungen in dem Zementstein in Folge der Expansion des Gesteinskorns (Abb. 5a) mit Hilfe des ESHELBY Tensors berechnet. Diese Zugspannungen führen zur Bildung von ringförmigen Rissen der Größe s (Abb. 5b). Die Größe bestimmt sich durch die Berechnung des Spannungsintensitätsfaktors für die Verbreitung des ringförmigen Risses in der Zementstein Matrix [7] und dem Vergleich mit der Bruchzähigkeit des Zementsteins K_{Ic}:

$$K_I(s) = K_{Ic}. \quad (5)$$

Danach ist das Alkali-Kieselsäure-Gel angenommen, dass es i) die ringförmigen Risse füllt, ii) anschwellt und iii) einen internen Druck, welcher das Wachstum der ringförmigen Risse erzeugt, verursacht. Schlussendlich, zur Bestimmung der Größe des ringförmigen Risses, ist die zusätzliche Expansion sowie Degradation [8] des Zementsteins zu berechnen.

2.4. Vergleich mit Labordaten

Die Modell Ergebnisse für das Beton Verhalten in der makroskopischen Ebene ist mit den empirischen Befunden [2, 9, 10, 11] zu vergleichen. Abb. 6 zeigt die Beziehung zwischen Expansion und Degradation des Betons, welcher von AKR betroffen ist. Die empirischen Ergebnisse von verschiedenen Autoren sind verglichen mit den Modellvorhersagen für eine realistische Auswahl von Materialparametern und mikrostrukturellen, geometrischen Eigenschaften [3], welche in Abb. 6 als Ober- und Untergrenze (durchgezogene und gestrichelte Linie) einbezogen sind. Die Obergrenze entspricht dem Zustand, wenn Mikrorisse nur im Gesteinskorn wachsen und danach im Zementstein die ringförmigen Risse entstehen. Im Gegensatz dazu, entspricht die Untergrenze dem Zustand, wenn Mikrorisse nur in der Zementstein Matrix entstehen. Eine Parameterstudie und eine vollständige Analyse der empirischen Ergebnisse, sowie den Daten aus der Simulation sind in [3], zusammengefasst.

Abb.6: Expansion *vs.* Degradation von Beton: Vergleich zwischen den experimentellen Untersuchungen und den Modellprognosen.

3. Kinetik von AKR
3.1. Verlauf der Reaktion ohne externe Alkalizufuhr

In diesem Abschnitt diskutieren wir über die Modellierung der Kinetik der AKR [12]. Wir beschreiben den Reaktionsprozess in zwei Schritten. Der erste Schritt beinhaltet eine Hydrolyse des reaktionsfähigen Siliciumdioxids durch Hydroxidionen, welche durch die folgende Reaktion beschrieben sind: $SiO_2 + ROH \rightarrow H_2SiO_4^{2-}$. Im zweiten Schritt reagiert die Kieselsäure mit den Hydroxid- und Calciumionen mit dem Ergebnis: $H_2SiO_4^{2-} + ROH + (Ca^{2+} + 2OH^-) \rightarrow CaR_2SiO_6H_4$. Da der Ionentransport in dem Gesteinskorn durch Wassertransport getrieben wird, nehmen wir an, dass genug Porenwasser vorhanden ist. Deswegen wird die Feuchtigkeit in den vorgegebenen Reaktionen nicht berücksichtigt.
Mit Kennzeichnung der Konzentration von Reaktionsmittel und Reaktionsprodukt durch Großbuchstaben (A - Siloxane, B - Alkalien, C - Kieselsäure, D - Calcium, E - Alkali-Kieselsäure-Gel) der obengenannte chemische Prozess beschreibt sich wie folgt:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -k_1 AB$$
$$\frac{\partial B}{\partial t} = -k_1 AB - k_2 BCD$$
$$\frac{\partial C}{\partial t} = k_1 AB - k_2 BCD$$
$$\frac{\partial D}{\partial t} = -k_2 BCD$$
$$\frac{\partial E}{\partial t} = k_2 BCD, \qquad (6)$$

wo t die Zeit und k_1, k_2 die Geschwindigkeitskonstanten der obengenannten drei Reaktionen beschreiben.
Mit dem lösen des Gleichungssystems (6) erhalten wir die zeitliche Entwicklung von AKR (s. Abb. 7). Hierbei derivieren die drei Komponenten (Siloxane, Alkalien und Calcium) die Reaktion. Deren Anfangswerte werden als folgendes genommen:

$$c_A = 11238[\frac{mol}{m^3\ Gesteinskorn}]$$
$$c_B = 319.8[\frac{mol}{m^3\ Zementstein}]$$
$$c_D = 3193[\frac{mol}{m^3\ Gesteinskorn}]. \qquad (7)$$

Wir nehmen an, dass die Siloxane im Anfangszustand nur im Gesteinskorn und die Alkalien und die Calciumionen nur in der Zementstein Matrix vorhanden sind.

Abb.7: Entwicklung der Alkali-Kieselsäure-Reaktion. Bilder zeigen die Konzentrationen von Reaktionsmittel und Reaktionsprodukt im Laufe der Zeit.

Wie in Abb. 7 zu sehen, wenn keine Alkalien mehr vorhanden sind, kommt es zu einem Stopp der Reaktion.

3.2. Kinetik der AKR bei externer Alkalizufuhr

Die externe Zufuhr von Alkalien in Beton kann zur Steigung der Degradation und der Expansion von Betonbauteilen führen. Im Modell kann diese Auswirkung durch den zusätzlichen Quellterm q berücksichtigt werden:

$$\frac{\partial B}{\partial t} = -k_1 AB - k_2 BCD + q. \tag{8}$$

In dem Fall führt externe Alkalizufuhr zur Bildung einer größeren Menge des Alkali-Kieselsäure-Gels, was in Abb. 8 abgebildet ist. Die gestrichelten Kurven in Abb. 8 entsprechen verschieden Quantitäten externer Natriumionen $(440.1,\ 564.8$ und $867.0\ [\frac{mol}{m^3\ Zementstein}])$. Mit steigender Menge der Alkalizufuhr wächst die Menge des erzeugten Alkali-Kieselsäure-Gels.

Abb.8: Bildung des Alkali-Kieselsäure-Gels: Einfluss von externer Alkalizufuhr.

4. Zeitabhängige makroskopische Expansion

Zur Bestimmung der zeitabhängigen makroskopischen Expansion des Betons durch AKR, kombinieren wir in diesem Abschnitt die Modelle aus Abschnitt 2 und 3. Gegeben sei die zeitliche Entwicklung des expandierten Alkali-Kieselsäure-Gels $V_{gel}(t)$ und das Mikrorissbruchvolumen im Anfangszustand V_c, die Mikrorisse wachsen nicht, wenn das Gel Volumen $V_{gel}(t) < V_c$. Für $V_{gel}(t) > V_c$ die angepasste Mikroriss Größe lässt sich wie folgt berechnen:

$$w = \sqrt{\frac{3V_{gel}(t)}{4\pi nc}}. \tag{9}$$

Der obige Ausdruck vernachlässigt den Einfluss der Kompressibilität des Gels. Eine einfache Analyse eines „pfennigförmigen“ Risses unter einem Anfangsdruck durch ein expandiertes Alkali-Kieselsäure-Gel ist gegeben durch den folgenden Ausdruck für die angepasste Mikrorissgröße:

$$V_{gel} = V_c(w)\left[1 + \frac{K_{Ic}}{2K_g}\sqrt{\frac{\pi}{w}}\right]. \qquad (10)$$

K_g ist der Kompressionsmodul des expandierten Alkali-Kieselsäure-Gels und K_{Ic} ist der kritische Spannungsintensitätsfaktor. Für einen angenommen Kompressionsmodul des Alkali-Kieselsäure-Gels von $34\ [GPa]$ [13], ist der Term $\left[1 + \frac{K_{Ic}}{2K_g}\sqrt{\frac{\pi}{w}}\right]$ in Gleichung (10) nur dann ausschlaggebend, wenn die Anfangsrissgröße im Größenbereich von einigen Nanometern liegt. Nach Update des Mikrorissradius, makroskopische Abbau und Expansion des Betons ist nach den Gleichungen aus Abschnitt 2 zu erhalten.

4.1. Vergleich mit Labordaten

Mit Verwendung der zeitabhängigen Konzentration des expandierten Alkali-Kieselsäure-Gels aus Abschnitt 2 und dem molaren Volumen des Gels $M_{gel} = 21.5\ [cm^3/mol]$ erhält man das produzierte Volumen des expandierten Alkali-Kieselsäure-Gels. Des Weiteren, ist dieser Wert, zur Beschreibung der Mikroriss Entwicklung in der Zementstein Matrix und im Gesteinskorn sowie die resultierende Expansion des Betons in der Strukturebene, in die Gleichung (9) eingesetzt. Auf solche Weise erhalten wir eine Modellvorhersage, welche im Rahmen der empirischen Daten [14] liegen (s. Abb. 9).

Abb.9: Expansion von AKR betroffenen Beton im Zeitverlauf: Vergleich zwischen den experimentellen Untersuchungen und den Modellprognosen.

5. Zusammenfassung

Die Arbeit präsentiert eine Mehrskalenmodellierung von induzierter Degradation und Expansion des Betons, welche auf eine Kombination eines mikromechanischen Modells, verwendet für Mikrorisse im Gesteinskorn und im Zementstein, mit einem Reaktions-Modell für die Kinetik der Alkali-Kieselsäure-Reaktion basiert. Zusätzlich errechnet sich der Abbau des Zementsteins auf Grund von Expansion des Gesteinskorns durch das ringförmige Riss Konzept, welches sich analytisch und numerisch als sinnvoll herausstellt. Die Homogenisierung von Beton Expansion und Degradation über mehrere Ebenen wird durch Mean-Field-Ansätze ausgeführt. Die Kinetik der AKR kann durch lösen der Ratengleichungen in der mesoskaligen Ebene analysiert werden. Die externe Alkalizufuhr lässt sich durch den zusätzlichen Quellterm berücksichtigen. Die Modellvorhersagen von Beton Expansion und Degradation auf der Strukturebene liegen im Bereich von experimentellen Messungen.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung dieser Arbeit im Rahmen des Teilprojekts TP 3 der Forschergruppe 1498 „Alkali-Kieselsäure-Reaktionen in Betonbauteilen bei gleichzeitiger zyklischer Beanspruchung und externer Alkalizufuhr“.

Literatur

[1] Stark, J.; Wicht, B.: *Zement und Kalk: Der Baustoff als Werkstoff,* Springer-Verlag, 2000

[2] Voland, K.: *Einfluss der Porosität von Beton auf den Ablauf einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion*, Dissertation Bauhaus-Universität Weimar, 2016

[3] Iskhakov, T.; Timothy, J.J.; Meschke, G.: *Expansion and deterioration of concrete due to ASR: Micromechanical modeling and analysis* (2018)

[4] Dormieux, L.; Kondo, D.; Ulm, F.: *Microporomechanics,* Wiley & Sons, 2006

[5] Timothy, J.J.; Meschke, G.: *A cascade continuum micromechanics model for the elastic properties of porous materials*, IJSS 83 (2016), S. 1-12

[6] Khisamitov, I.; Meschke, G.: *Variational approach to interface element modeling of brittle fracture propagation*, CMAME 328 (2018), S. 452-476

[7] Fett, T.; Rizzi, G.: *Weight Functions and Stress Intensity Factors for Ring Shaped Cracks,* Forschungszentrum Karlsruhe, 2007

[8] Sevostianov, I.: *Explicit relations between elastic and conductive properties of materials containing annular cracks*, Phil. Trans. 361 (2003), S. 987-999

[9] Lindgard, J.: *Alkali-Silica Reaction (ASR) – Performance testing*, Dissertation Norwegian University of Science and Technology, 2013

[10] Swamy, R.; Al-Asali, M.: *Engineering properties of concrete affected by Alkali-Silica Reaction*, ACI 85(5) (1988), S. 367-374

[11] Sargolzahi, M.; Kodjo, S.A.; Rivard, P.; Rhazi, J.: *Effectiveness of nondestructive testing for the evaluation of Alkali-Silica Reaction in concrete*, CBM 24(8) (2010), S. 1398-1403

[12] Iskhakov, T.; Timothy, J.J.; Meschke, G.: *Multiscale modelling of alkali transport and ASR in concrete structures*, PAMM, 2018

[13] Moon, J.; Speziale, S.; Meral, C.; Kalkan, B.; Clark, S.M.; Monteiro, P.J.M.: *Determination of the elastic properties of amorphous materials: Case study of alkali–silica reaction gel*, CCR 54 (2013), S. 55-60

[14] Giebson, C.: *Die Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Beton für Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen unter Einwirkung alkalihaltiger Enteisungsmittel*, Dissertation Bauhaus-Universität Weimar, 2013

Ansprechpartner:

Tagir Iskhakov tagir.iskhakov@rub.de
Ruhr-Universität Bochum
Universitätstraße 150

44801 Bochum

Przondziono, R., Breitenbücher, R.

AKR unter kombinierten Einwirkungen – Wie beeinflussen zyklische Beanspruchungen die Degradation und den Alkalieintrag in Beton

1. Einleitung

Beton- und Stahlbetonbauwerke sind während ihrer Nutzung neben rein statischen oftmals auch erheblichen zyklischen Beanspruchungen ausgesetzt. Zu diesen zählen bereits lastunabhängige wechselnde thermische und/oder hygrische Zwangsspannungen, die tages- und jahreszeitlichen Schwankungen sowie der Witterung unterliegen und überwiegend niederfrequent auftreten. Daneben können vergleichsweise hochfrequente lastabhängige zyklische Belastungen auf Bauteile einwirken. Zu solchen Belastungen zählen zum Beispiel der Schwerlastverkehr auf Betonfahrbahndecken oder aber die rotierenden Rotorblätter bei Windkraftanlagen die ständig ungleichen Windkräften ausgesetzt sind.
Die überlagerten nieder- und hochfrequenten Lasten können zu einer mikrostrukturellen Veränderung im Betongefüge führen, welche sich in feinen Mikrorissen äußert. [1] Sie entstehen dabei sowohl in der Kontaktzone zwischen Gesteinskörnung und Mörtelmatrix als auch im Zementstein.
In erster Linie weist das Betongefüge durch die herbeigeführten Mikrorisse einen geringeren Widerstand gegen das Eindringen extern einwirkender Medien auf, welche in Folge potenziell weitere Schäden auslösen oder verstärken können. [2, 3] Dabei hängt das Transportverhalten in erster Linie von der Größe, Art und Form der Poren bzw. Mikrorisse ab, aber auch von den physikalischen Gesetzmäßigkeiten, die in der jeweiligen Pore/Mikroriss wirken. Neben dem Transport durch Diffusion ist der Kapillartransport ein wesentlicher Transportmechanismus [4, 5].
Bei Betonfahrbahndecken spielt neben den vorgenannten Mechanismen ein zusätzlicher Effekt eine wichtige Rolle. Steht Flüssigkeit auf der Fahrbahn während gleichzeitig ein Reifen über den Beton fährt, so entsteht ein lokaler hydraulischer Druck an der Betonoberfläche, welcher in das Betoninnere gerichtet das Eindringverhalten flüssiger Medien verstärken und beschleunigen kann. [6]

Abb.1: Relative Steifigkeit eines zyklisch beanspruchten Betons bezogen auf die Bruchlastwechselzahl [7]

Außerdem fällt durch die induzierten Mikrorisse die Steifigkeit des Betons ab. In Abhängigkeit der Beanspruchungshöhe ist dieser Steifigkeitsabfall unterschiedlich stark ausgeprägt. Maßgebend ist dabei das Verhältnis der aufgebrachten Spannung σ_o zur Betondruck- oder Biegezugfestigkeit (f_c bzw. $f_{ct,fl}$). Liegt das Verhältnis σ_o/f_c bzw. $\sigma_o/f_{ct,fl}$ unter ca. 0,3 bis 0,4, stellt sich lediglich ein geringes Mikrorisswachstum ein, welches einen geringen Einfluss auf die Steifigkeit hat. Wenn das Spannungsverhältnis in etwa 0,7 übersteigt, kann es zu einem unsteten Risswachstum kommen und damit einhergehend auch zum plötzlichen Versagen des Betons führen. [8] (Abb. 1)

2. Versuchsdurchführung

2.1. Degradation infolge zyklischer Beanspruchung

In den experimentellen Untersuchungen wurden großformatige Betonbalken mit den Abmessungen 180 x 50 x 27 cm³ einheitlich mit einem typischen Straßenbeton nach TL Beton-StB 07 hergestellt und zyklisch belastet. Als Zement wurde ein CEM I 42,5 N gewählt. Das Größtkorn betrug 22 mm. Die Oberfläche der Balken wurde nach der Herstellung mit einem Besenstrich texturiert.

Die zyklischen Beanspruchungen begannen in einem Alter der Balken von mindestens 56 Tagen und wurden in Vierpunktbiegezugversuchen in einem Mehrfachprüfstand für großformatige Probekörper [9] realisiert (Abb.2). Aus der Überlagerung von langsam veränderlichen thermischen Zwangsspannungen mit rasch zyklisch wiederkehrenden Verkehrslasten ergeben sich jeweils eine Ober- und Unterspannung (σ_o bzw. σ_u). Im Wesentlichen wurden zwei Lastfälle unterschieden. Zum einen eine Abkühlung von oben (negativer Temperaturgradient von 0,4 K/cm) bei gleichzeitiger Verkehrslast durch einen 40-t-LKW in Plattenmitte und zum anderen die Verkehrslast am Plattenrand bei gleichem Temperaturgradient. Hieraus ergeben sich an der Betonoberfläche, bei einer Schwingbreite durch Verkehrslast von 1,0 N/mm², die extremalen Spannungsverhältnisse σ_u/σ_o = 0,5 bzw. σ_u/σ_o = 0,66 [3].

Abb. 2: Versuchsstand zum gleichzeitigen zyklischen Belasten von sechs großformatigen Balken.

Ausgehend von einer durchschnittlichen Biegezugfestigkeit $f_{ct,fl}$ für Betonfahrbahndecken von 6,0 N/mm² folgen für diese beiden Lastfälle die Verhältnisse $\sigma_o/f_{ct,fl}$ = 0,35

bzw. $\sigma_o/f_{ct,fl}$ = 0,5. Aufgrund der Probekörpergeometrien sowie Austrocknungseffekten stellt sich jedoch eine geringere Biegezugfestigkeit von ca. 4,0 bis 4,5 N/mm² ein.
Für die durchgeführten Versuche wurden daher die Oberspannungen den jeweiligen Balken angepasst und um das Verhältnis $\sigma_o/f_{ct,fl}$ beizubehalten über die gesamte Belastungsdauer das Niveau der Oberspannung konstant gehalten. Folgende Parameter wurden variiert:
– Verhältnis von Oberspannung zu Biegezugfestigkeit ($\sigma_o/f_{ct,fl}$ = 0,35; 0,50; 0,60; 0,70)
– Anzahl der Lastzyklen (N = 0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 Mio.)

2.2. Eindringen und Transport von flüssigen Medien

Der Feuchtetransport sowohl in geschädigte als auch ungeschädigte Betone hängt maßgeblich vom Gefügezustand des Probekörpers ab. Nach der zyklischen Belastung erfolgte an der biegezugbeanspruchten Seite der Großbalken die Untersuchung des kapillaren Eindringverhaltens von Wasser. Hierzu wurden an der Balkenoberfläche Karsten-Röhrchen appliziert und die Wasseraufnahme über die Zeit für ungeschädigte und unterschiedlich geschädigte Probekörper festgehalten.

Das Eindringen von alkalihaltigen Lösungen geschieht bei Betonfahrbahnen in situ nicht allein über die kapillare Saugwirkung, vielmehr kann dies durch den überrollenden Verkehr (Einwalken) intensiviert werden.
Ein eigens gebauter Versuchsstand dient der realitätsnahen Nachstellung dieses Phänomens. Mit ihm sind die Auswirkungen von überrollenden Reifen auf den Alkalieintrag in den Beton erfassbar. In diesem als Rundlaufanlage konzipierten Versuchsstand werden gleichzeitig sechs großformatige Balken (180 x 50 x 27 cm³), die i.d.R. zuvor unterschiedliche Vorschädigungen erfahren haben (zyklische Beanspruchung), bei aufstehender Prüflösung bis zu zwei Mio. Mal von sechs Rädern überrollt (Abb. 3). [6]
Die Prüflösung (Taumittellösung, i.d.R. 5%-ige NaCl-Lösung) wird dabei auf der Oberseite, die der Zugzone der zyklischen Vorschädigung entspricht, aufgebracht. Da die mit einer Auflast von einer Tonne versehenen Räder nur innerhalb ihrer Spurbreite die Taumittellösung einwalken, letztere aber auch von dem angrenzenden, nicht überrollten Beton kapillar aufgenommen werden kann, ist somit eine Differenzierung hinsichtlich Einwalken und nur aufstehender Lösung möglich.

Abb.3: Versuchsstand zum Einwalken einer aufstehenden Prüflösung in sechs großformatige Betonbalken mit überrollenden Rädern

Nach dem Einwalken ist anhand aus den Großbalken gewonnener Kleinproben die Chlorideindringtiefe durch Aufsprühen von Silbernitrat an einer frischen Bruchfläche ermittelbar. Hierbei werden zum einen Proben aus dem Randbereich entnommen, welche vorher keine nennenswerte Schädigung erfahren haben, da sie sich im Vierpunktbiegezugversuch (zyklische Belastung) über dem Auflager befunden haben und zum anderen Proben aus dem Bereich der maximal induzierten Schädigung in Balkenmitte. Zudem findet eine Unterscheidung statt zwischen dem Bereich der Reifenspur, in welcher ein aktives Einwalken der Prüflösung stattgefunden hat und dem angrenzenden Bereich, bei dem die Prüflösung lediglich aufstand und hauptsächlich ein kapillarer Feuchtetransport stattgefunden hat. Abbildung 4 zeigt exemplarisch das Entnahmeschema der Kleinproben.

180
50
Reifenspur
I II III II I

I: keine Zugspannung (ungeschädigter Bereich)
II: variable Zugspannung (teilgeschädigter Bereich)
III: maximale Zugspannung (geschädigter Bereich)

Abb.4: Probenentnahme nach dem Überrollen

3. Versuchsergebnisse
3.1. Degradation

Die sich während der zyklischen Beanspruchung einstellende Degradation wird im Ruhezustand des Balkens über vergleichende Ultraschalllaufzeitmessungen in der zugbeanspruchten Betonrandzone erfasst. Aus diesen wird der dynamische Elastizitätsmodul (E_{dyn}) ermittelt. Je größer der Abfall dieses Kennwerts im Laufe der Lastzyklen ist, umso mehr Mikrorisse und andere mikrostrukturelle Veränderungen sind im Betongefüge zu vermuten.

In Abbildung 5 sind die Verläufe des dynamischen E-Moduls unter verschiedenen Belastungsniveaus dargestellt. Erwartungsgemäß ist ein umso größerer Abfall im dynamischen E-Modul feststellbar, je höher das Lastniveau war. Ebenso fiel der rel. E_{dyn} mit zunehmender Lastzyklenzahl ab. Nach 10 Mio. Lastzyklen zeigte sich beispielsweise bei einem Belastungsniveau von $\sigma_o/f_{ct,fl}$ = 0,35 ein Abfall auf ca. 93 %, hingegen war bei $\sigma_o/f_{ct,fl}$ = 0,60 und 5 Mio. Lastzyklen bereits ein signifikant höherer Abfall auf ca. 75 % festzustellen. Bei einem Belastungsniveau von $\sigma_o/f_{ct,fl}$ = 0,70 und nur 100.000 Lastzyklen fiel der rel. E_{dyn} auf ca. 81 %. Unabhängig des Belastungsniveaus zeigte ich insbesondere innerhalb der ersten wenigen aufgebrachten Lastwechsel der jeweils signifikanteste Steifigkeitsverlust.

Abb.5: Abfall des relativen dynamischen E-Moduls an zyklisch belasteten Balken

Nach Abschluss der zyklischen Belastungsversuche wurden aus dem vorgeschädigten Bereich in Feldmitte der Großbalken Teilproben entnommen und zu Dünnschliffen für weitere mikroskopische Untersuchungen präpariert. Diese Dünnschliffen (6,0 x 10,0 cm²) dienen der Erfassung der Mikrorisse nach Anzahl, Länge und Breite. Grundlage für die Rissbewertung waren zum einen die Summe der Mikrorissflächen (Risslänge x Rissbreite) innerhalb einer Prüffläche von 5,0 x 5,0 cm², sowie die räumliche Orientierung der Mikrorisse.

Die mikroskopischen Untersuchungen ergaben in der Anzahl der Mikrorisse einen deutlichen Unterschied zwischen geschädigtem (rel. E_{dyn} < 100%) und ungeschädigtem (rel. E_{dyn} = 100%) Beton. So stieg die Rissanzahl durch eine induzierte Schädigung auf einen rel. E_{dyn} von 91,5 % um in etwa das 8-fache. Bei einer Schädigung auf ein rel. E_{dyn} = 70,2 % erhöhte sich die Rissanzahl sogar um in etwa das 30-fache. Auffallend war, dass die durchschnittliche Rissbreite und Risslänge mit rd. 5 µm bzw. rd. 1,5 mm in etwa konstant blieb. Daraus lässt sich folgern, dass die zunehmende Degradation im Wesentlichen auf die Neubildung weiterer Mikrorisse zurückzuführen ist und eine Ausweitung von einmal gebildeten Mikrorissen eher den Ausnahmefall darstellt. Es lässt sich weiterhin vermuten, dass sich der unstete Steifigkeitsabfall (Abfallender Ast des S-förmigen Schädigungsverlaufs nach Wöhler [8]) erst eintritt, wenn die Mikrorissdichte so groß ist, dass es zu einer Konnektivität der Mikrorisse kommt.

Tab.1: Tabellarische Auflistung der Risscharakteristika

		rel. E_{dyn} [%]					
		100	**92,7**	**91,5**	**86,5**	**80,2**	**70,2**
Rissanzahl	**[-]**	12	74	104	128	203	403
mittlere Rissbreite	**[µm]**	6,6	5,2	5,3	4,8	5,7	4,6
mittlere Riss-länge	**[µm]**	1.400	1.600	1.000	1.400	1.600	1.500
mittlere Riss-fläche	**[µm²]**	13.400	8.100	6.100	6:700	9.200	8.500
Gesamtfläche	**[µm²]**	160.000	600.000	630.000	860.000	1.800.000	3.450.000

3.2. Transport und Eindringverhalten

Die Untersuchung der kapillaren Wasseraufnahme von geschädigtem und ungeschädigtem Beton erfolgte parallel zu den Degradationsuntersuchungen. Hierzu wurden Karstenröhrchen auf der Betonoberfläche der großformatigen Probekörper fixiert und die Wasseraufnahme über die Zeit erfasst. Es zeigte sich, dass die Wasseraufnahme (durch mehr oder weniger rein kapillares Saugen) in Abhängigkeit der Schädigung signifikant zunimmt (Abb. 6). Bei einem geschädigten Beton mit einem rel. E_{dyn} von 92,7 % steigt die Wasseraufnahme nach acht Stunden verglichen mit ungeschädigtem Beton (rel. E_{dyn} = 100 %) bereits um etwa 60 %. Bei einer Schädigung von rel. E_{dyn} = 70,2 % steigt die Wasseraufnahme um ca. 250 %.

Abb.6: Kapillare Wasseraufnahme in geschädigtem und ungeschädigtem Beton

Die ermittelten Chlorideindringtiefen nach Beanspruchung der zuvor vorgeschädigten Probekörper sind in Abb. 7 dargestellt. Es ist eine Zunahme der Chlorideindringtiefe sowohl durch das Einwalken im Mehrfachprüfstand, als auch durch die vorher induzierte Schädigung deutlich zu erkennen. Durch die verschiedenen Entnahmestellen am Großbalken (vgl. Abb. 4) können sowohl Bereiche betrachtet werden in denen die Prüflösung durch den überrollenden Reifen in den Beton eingewalkt wurde als auch Bereiche in denen diese lediglich aufstand und folglich über kapillares Saugen eingedrungen ist. Die Eindringtiefe der am stärksten vorgeschädigten Proben (rel. E_{dyn} = 80,2 %) ohne Überrollungen lag im Mittel mit ca. 23,8 mm bereits über der ohne Vorschädigung (rel. E_{dyn} = 100 %) mit ca. 21,0 mm (Abb.6). Für die weniger geschädigten Proben war dieser Effekt geringer. Es ist weiterhin erkennbar, dass mit zunehmender Anzahl an Überrollungen die Eindringtiefe sowohl für die ungeschädigten, als auch für die vorgeschädigten Proben zunahm. Nach zwei Millionen Überrollungen lag die mittlere Chlorideindringtiefe der ungeschädigten Probe bereits bei ca. 27,8 mm während die der stark vorgeschädigten Probe (rel. E_{dyn} = 80,2 %) sogar eine Eindringtiefe von ca. 35,2 mm aufwies. Der Einfluss der Überrollung konnte bei nur geringer Schädigung (rel. E_{dyn} = 93,3 %) nicht nachgewiesen werden. Es kann demnach vermutet werden, dass der Einfluss des, durch Überrollung aufgebrachten, externen Druckes klar erkennbar ist, sich aber auf die äußersten 2 bis 4 cm beschränkt und erst bei signifikanter Schädigung zum Tragen kommt.

Abb.7: Mittlere Chlorideindringtiefe in Abhängigkeit von Anzahl der Überrollungen und Schädigung

4. Zusammenfassung

Die präsentierten Ergebnisse zeigen einen deutlichen Einfluss der zyklischen und mechanischen Belastung (Degradation des Betons) auf das Eindringverhalten flüssiger Medien und somit auf das Potential einer schädigenden AKR.
Die Degradation ist dabei maßgeblich von der Anzahl der durchlaufenen Lastzyklen aber noch bedeutender von dem Spannungsverhältnis der Oberspannung zur Biege-

zugfestigkeit abhängig. In den rissmikroskopischen Auswertungen konnte infolge der Degradation hauptsächlich eine Zunahme der Rissanzahl bei konstanter Rissbreite /-länge festgestellt werden.
Das Eindringen flüssiger Medien nimmt mit steigender mikrostruktureller Schädigung zu und kann durch den überrollenden Verkehr weiter intensiviert werden. Hierbei ist die Anzahl der Überrollungen ein entscheidender Faktor wenn auch die Eindringtiefe sich auf die obersten zwei bis vier Zentimeter beschränkt.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung im Rahmen des Teilprojektes TP 1 „Externer Alkalieintrag in mechanisch / thermisch vorgeschädigtes Betongefüge“ der Forschergruppe 1498 „Alkali-Kieselsäure-Reaktionen in Betonbauteilen bei gleichzeitiger zyklischer Beanspruchung und externer Alkalizufuhr“.

Literatur/ References

[1] Weise, F.; Wiedmann, A.; Voland, K.; Kotan, E.; Ehrig, K.; Müller, H.S.: *Auswirkungen von Ermüdungsbeanspruchungen auf Struktur und Eigenschaften von Fahrbahndeckenbetonen*. Beton- und Stahlbetonbau 110, H. 1, S. 22-33, 2015.
[2] Przondziono, R.; Timothy, J.J.; Nguyen, M.; Weise, F.; Breitenbücher R.; Meschke, G.; Meng, B.: *Vorschädigungen in Beton infolge zyklischer Beanspruchungen und deren Auswirkung auf Transportprozesse im Hinblick auf eine schädigende AKR.* Beton- und Stahlbetonbau 110, H. 1, S. 3-12, 2015.
[3] Sievering, C.: *Dauerhaftigkeit von Betonfahrbahndecken unter besonderer Berücksichtigung des externen Alkalieintrags*. Dissertation (2012). Ruhr-Universität Bochum.
[4] Volkwein, A.: *Untersuchungen über das Eindringen von Wasser und Chlorid in Beton*. Dissertation,. TU München, 1991.
[5] Wittmann, F.H.; Zhang, P.; Zhao, T.: *Eine zerstörungsfreie Messmethode zum Studium des Eindringens von Flüssigkeiten in Beton*. 17. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, Tagungsbericht, Band 1, S. 969-974, 2009.
[6] Przondziono, R., Breitenbücher, R.: *Auswirkungen mikrostruktureller Degradation und Verkehr*. 58. Forschungskolloquium des DAfStb, Band 1, Kaiserslautern, S. 68-77, 2017.
[7] Thiele, M.: *Experimentelle Untersuchung und Analyse der Schädigungsevolution in Beton unter hochzyklischen Ermüdungsbeanspruchungen.* Dissertation, Technische Universität Berlin, 2015.
[8] Ibuk, H.: *Zum Ermüdungsverhalten von Beton unter Druckschwellbelastung*. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2008.
[9] Przondziono, R.; Schulte-Schrepping, C.; Breitenbücher, R.: *Innovativer Mehrfachprüfstand zur zyklischen Beanspruchung großformatiger Betonprobekörper*. Beton- und Stahlbetonbau 113, H. 1, S. 48-57, 2018.

Ansprechpartner/ Autors:

Robin Przondziono M.Sc. Robin.Przondziono@rub.de

Prof. Dr.-Ing. Rolf Breitenbücher Rolf.Breitenbücher@rub.de

Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150

44801 Bochum

Weise, F., Krütt, E., Meng, B.

AKR unter kombinierten Einwirkungen – Rissbildungs- und Transportmechanismen

1 Motivation und Zielsetzung

Seit über 15 Jahren beschäftigt sich die Forschung im Betonstraßenbau in Deutschland intensiv mit der Thematik der Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR). Auslöser hierfür waren vermehrt Schäden, die in Verbindung mit einer AKR an Betonfahrbahndecken von Bundesautobahnen (BAB) aufgetreten sind, deren Herstellung vor 2005 erfolgte. So wurde im Rahmen einer bundesweiten Analyse des BAB-Netzes durch die Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt) festgestellt, dass zum Zeitpunkt 2012 ca. 1500 km Richtungsfahrbahn unter AKR-Verdacht standen [1]. Zentraler Forschungsgegenstand war bisher neben der Suche nach geeigneten präventiven betontechnologischen Maßnahmen vor allem die Entwicklung performanceorientierter Prüfverfahren zur AKR-Prävention. Die Auswirkungen der mechanischen Einwirkungen aus Klima und Verkehr auf die schädigende AKR wurden bis 2010 nicht untersucht.

Vor diesem Hintergrund verfolgt die 2011 eingerichtete und 2015 um weitere drei Jahre verlängerte DFG-Forschergruppe 1498 u. a. das Ziel, den Einfluss einer mechanisch induzierten Vorschädigung (Ermüdungsbeanspruchung) auf den AKR-Schädigungsprozess zu klären. Die hierfür erforderliche Beschreibung der vielfältigen interagierenden Schädigungs- und Transportprozesse erfordert eine enge Verknüpfung von Experimenten mit einer mehrskaligen Modellierung. Die experimentelle Basis bildet die mechanische Vorschädigung (Ermüdung) großformatiger Balken aus einem Fahrbahndeckenbeton mit einem erhöhten AKR-Schädigungspotenzial. Aus diesen Balken werden nach der Ermüdungsbeanspruchung kleinformatige Probekörper gewonnen, an denen die Auswirkungen der mechanischen Vorschädigung auf das Betongefüge und die interagierenden Transport- und Schädigungsprozesse analysiert werden. Das Teilprojekt der BAM hat in diesem Kontext die Aufgabe, ganzheitlich die Rissbildungsprozesse und den interagierenden Eintrag an Tausalzlösung von der mechanisch induzierten Vorschädigung bis zum AKR-Schädigungsprozess in enger Abstimmung mit den Forschungspartnern zu untersuchen. Den Schwerpunkt dieses Beitrags bildet die Charakterisierung der Rissbildungsprozesse durch die mechanische Vorschädigung und ihrer Auswirkungen auf den Stofftransport und interagierenden AKR-Schädigungsprozess.

2 Betone und Versuchsbeschreibung

2.1 Betonzusammensetzung und Prüfkörperherstellung

Alle Untersuchungen erfolgten im Rahmen der Forschergruppe einheitlich an den praxisorientierten Fahrbahndeckenbetonen C1 und partiell D1. Diese unterscheiden sich vor allem in der Wahl der Gesteinskörnung (Tabelle 1). So gelangte als alkaliempfindliche Gesteinskörnung beim Beton C1 der Oberrhein-Kies-Edelsplitt 2/8 sowie ein Granodiorit-Splitt in den Fraktionen 8/16 und 16/22 aus der Lausitz zur Anwendung. Zur Verifizierung der Auswirkungen einer zyklischen Beanspruchung bei einem Beton aus einer noch alkaliempfindlicheren Gesteinskörnung wurde der Beton D1 in den Fraktionen 2/8, 8/16 und 16/22 mit einer sehr reaktiven Grauwacke hergestellt. Ansonsten wurde versucht, die Rezepturen bei beiden Betonen möglichst vergleichbar zu

halten, wobei einige Anpassungen bezüglich der Sieblinie und dem w/z-Wert aus Gründen der Verarbeitbarkeit vorgenommen werden mussten (Tabelle 1).

Tab. 1: Betonzusammensetzungen

Merkmal				Betonart	
				C1	D1
Gesteinskönungs-fraktionen	0/2	Rheinsand	[Vol.-%]	28	-
		Sand Ottendorf Okrilla		-	29
	2/8	Oberrhein-Kies-Edelsplitt		15	-
		Grauwacke-Edelsplitt		-	16
	8/16	Granodiorit-Splitt		27	-
		Grauwacke-Edelsplitt		-	25
	16/22	Granodiorit-Splitt		30	-
		Grauwacke-Edelsplitt		-	30
Zement (CEM I 42,5 N)	$Na_2O_{äqu}$		[M.-%]	0,75	
	Gehalt		[kg/m³]	360	
w/z-Wert			-	0,42	0,45
Luftporenbildner			[M.-%] bezogen auf Zementgehalt	0,2	

Bei jeder Betonage wurden folgende Prüfkörper hergestellt:

- ein großformatiger Balken (300 x 50 x 27 cm³) zur Gewinnung des großformatigen Schwingbalkens und zweier Referenzprüfkörper für aufbauende Untersuchungen
- zwei Platten 15 x 60 x 60 cm^3 zur Gewinnung von je drei Prismen 15 x 15 x 60 cm^3 für die Bestimmung der Biegezugfestigkeit in Anlehnung an DIN EN 12390-5 nach normativer 28-tägiger Lagerung und Folienlagerung (≥ 56 Tage) mit dem 4-Punkt-Biegeversuch
- drei Würfel (15 x 15 x 15 cm³) zur Ermittlung der Druckfestigkeit nach DIN EN 12390-4

Die Oberfläche der großformatigen Balken und der Platten wurden praxisgerecht mit einer Besenstrichtextur versehen. Aus Vergleichbarkeitsgründen wurden bei jeder Betonage der großformatige Balken und die für die Folienlagerung vorgesehene Platte nach der Betonage gleichartig gelagert (3 Tage in Schalung mit Folienabdeckung, nach dem Entschalen allseitige Verpackung in Folien bis zum Probenzuschnitt). Der Zuschnitt der großformatigen Balken erfolgte in einem Betonalter von sieben Tagen. Es wurden hierbei ausgehend von den Stirnseiten zwei Balkensegmente als Referenzprüfkörper mit einer Länge von jeweils ca. 50 cm gewonnen. Das verbliebene mittlere Balkensegment mit einer Länge von 200 cm diente als Schwingbalken. Nach dem Zuschnitt wurden die Balkensegmente wieder allseitig in einer Folie bis zum Start des Schwingversuchs (Betonalter: ≥ 56 d) verpackt. Mit der Folienlagerung sollten einerseits die Praxisbedingungen der Nacherhärtung besser abgebildet werden. Andererseits konnten so die den Schwingversuch maßgebend beeinflussenden Eigenspannungen durch hohe Feuchtegradienten über die Balkenhöhe reduziert werden. Die Gewinnung der Prismen aus den unterschiedlich gelagerten Platten erfolgte jeweils unmittelbar vor der Biegezugprüfung. Die direkt vor dem Schwingversuch ermittelten

Biegezugfestigkeiten an den Prismen aus der Platte, die gleichartig zu den Balkensegmenten gelagert wurden, bildeten die Grundlage für die Festlegung der Oberspannung für den zyklischen 4-Punkt-Biegeversuch mit dem großformatigen Schwingbalken.

Die Grundlage für die in dem Beitrag dargestellten Untersuchungen bilden 5 Betonagen. Bei diesen wurden drei Balken der Betonart C1 und zwei Balken der Betonart D1 hergestellt. Die Frisch und Festbetonkennwerte sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tab. 2: Frisch- und Festbetoneigenschaften

Betonart	Bezeichnung	Frischbetonrohdichte [1] [kg/m³]	Luftgehalt [1] [%]	Verdichtungsmaß [1]	Druckfestigkeit [N/mm²]	Festbetonohdichte [kg/dm³]	Biegezugfestigkeit [2] [N/mm²]	Biegezugfestigkeit [3] [N/mm²]
C1	TS 1	2354	4,5	1,23	45,3	2,30	5,0	5,1
	TS 2	2358	4,5	1,21	48,8	2,34	4,9	4,3
	TS 3	2355	4,2	1,18	49,4	2,34	4,9	5,1
D1	TS 4	2339	4,7	1,19	46,8	2,32	4,6	4,4
	NS 1	2346	4,4	1,19	49,2	2,33	4,9	5,3

[1] 5 Minuten nach Mischende
[2] in Anlehnung an DIN EN 12390-5
[3] nach ≥ 56 Tagen Folienlagerung

2.2 Versuchsaufbau für mechanische Vorschädigung mit Schadensmonitoring

Ergänzend zum Teilprojekt der RUB wurde ein Versuchsaufbau entwickelt, der eine detaillierte Charakterisierung des Degradations- und Rissbildungsprozesses während der Vorschädigung mit einer zyklischen Belastung ohne und mit gleichzeitigem externen Alkalieintrag (Trocken- und Nassschwingversuche) ermöglicht (Abbildung 1).

a. Schematische Darstellung

b. Praktische Umsetzung

Abb. 1: Versuchsanordnung für die mechanische Vorschädigung großformatiger Balken im zyklischen 4-Punkt-Biegeversuch mit Zustands- und Schadensmonitoring

Zur Verifizierung des Einflusses des intermittierenden Öffnens und Schließens der Risse (Mikrorisspumpe) in der zugbeanspruchten Betonrandzone auf den externen Alkalieintrag (Nassschwinger) wurde als statisches System ein Einfeldträger mit beidseiti-

gem Kragarm gewählt. Dadurch konnte bei einem zyklischen symmetrischen Lasteintrag in die äußeren Randbereiche der Kragarme eine konstante Biegezugbeanspruchung zwischen den Auflagern auf der Oberseite des Schwingbalkens generiert werden. Ausgehend von den praxisrelevanten Einwirkungskombinationen auf eine Betonfahrbahndecke [2] erfolgten im Teilprojekt der BAM in der Regel alle Schwingversuche mit einer Oberspannung σ_o von 50 % der Biegezugfestigkeit des Betons und einer konstanten Schwingbreite (σ_o - σ_u) von 1 N/mm². Als Belastungsfrequenz wurde 7 Hz gewählt. Die gesamte Lastwechselzahl betrug 5 Millionen. Als aufstehendes Prüfmedium kam beim Nassschwingversuch eine 5%ige NaCl-Lösung zum Einsatz.

Zur simultanen Charakterisierung des Degradationsprozesses im Schwingbalken wurde ein Lastregime entwickelt, welches aus intermittierenden Ruhe- und Belastungszyklen besteht. Es ermöglicht einen optimalen Einsatz der zerstörungsfreien Prüftechnik zur Erfassung relevanter Zustands- und Schädigungsindikatoren mittels Ultraschall (US)- und Dehnungsmessungen sowie der Schallemissionsanalyse (SEA). Es ist bei dem in Abbildung 2a aufgezeigten Prüfablauf ersichtlich, dass beim Nassschwingversuch erst nach 20 Belastungszyklen (1 Mio. Lastwechsel (LW)) die Prüflösung aufgebracht wird. Das geschah vor dem Hintergrund, dass beim Aufbringen der Prüflösung vor dem Schwingversuch im Randbereich der Oberseite des Schwingbalkens Druckspannungen durch die Behinderung der hygrischen Dehnung generiert werden, die im Schwingversuch überdrückt werden müssen. Dadurch erfährt die im Schwingversuch zugbeanspruchte Randzone eine geringere Zugbeanspruchung und damit eine verminderte Degradation. Durch die vorgeschaltete Vorschädigung ohne aufstehender Prüflösung wurde diesem entgegengewirkt und eine erhöhte Betondegradation eingebracht. Nach der trockenen Vorschädigung wurde die Prüflösung aufgebracht und nach 7 Tagen intermittierend die Ruhe- und Belastungszyklen fortgeführt. Die Ultraschallmessungen konnten beim Nassschwinger nur bis zu 1 Million Lastwechsel erfolgen, da die Ergebnisse durch die Feuchte in der Betonrandzone beeinflusst werden. Eine detaillierte Beschreibung der angewandten Prüfmethodologie ist [3] zu entnehmen.

a. Gesamtprüfablauf

b. Ablauf des Belastungszyklus

Abb. 2: Prüfregime für den zyklischen 4-Punkt-Biegeversuch großformatiger Balken mit Zustands- und Schadensmonitoring

2.3. Analyse des Stofftransports in Beton mit TDR und LIBS

Zur Verifizierung der Auswirkungen der Vorschädigung des Fahrbahndeckenbetons auf den Stofftransport wurde zunächst der zeitliche Verlauf des Eintrags der auf dem Schwingbalken aufstehenden 5 %igen Natriumchloridlösung in dem maximal auf Zug beanspruchten Bereich während der zyklischen Beanspruchung erfasst. Vergleichend erfolgte dies an dem gleichartig mit Tausalzlösung beaufschlagten, mechanisch nicht beanspruchten Referenzsegment des gleichen Balkens. Realisiert wurde dies mit der Zeitbereichsreflektometrie (Time Domain Reflectometry (TDR)). So wurde mit dieser Technik in definierten Zeitintervallen die Feuchteverteilung im Schwingbalken über die Tiefe bestimmt. Weiterführende Angaben zur Messmethode sind u.a. [4] zu entnehmen.

Auch beim Trockenschwinger wurde der Einfluss der ermüdungsinduzierten Betondegradation auf den Stofftransport untersucht. Die Basis hierfür bildeten die in Anlehnung an [5] durchgeführten kapillaren Aufsaugversuche. Sie erfolgten mit entmineralisiertem Wasser und 3,6 %iger Natriumchloridlösung an prismatischen Prüfkörpern, die aus dem Trockenschwinger und dem entsprechenden mechanisch nicht beanspruchten Referenzsegment des gleichen Balkens gewonnen wurden. Zur Sicherstellung eines eindimensionalen Stofftransports wurde die Mantelfläche der Prüfkörper abgedichtet. Die mit einem Besenstrich texturierte, maximal auf Zug belastete Oberfläche des Balkens wurde von unten mit der Prüflösung beaufschlagt. Die Aufnahme der Prüfflüssigkeit während der kapillaren Aufsaugversuche wurde sowohl integral mittels Gravimetrie, als auch tiefenaufgelöst mit der TDR-Technik intermittierend analysiert. Nach Beendigung der Versuche mit Tausalzlösung wurde zusätzlich die Natrium- und Chloridverteilung an vertikalen Schnittflächen der Prismen mit laserinduzierter Plasmaspektroskopie (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)) analysiert. Eine detaillierte Beschreibung dieses Verfahrens für die Applikation bei Betonfahrbahndecken kann [6] entnommen werden.

2.4 Untersuchung der Auswirkungen der Betondegradation und des Stofftransports auf die schädigende AKR mittels AKR-provozierender Lagerungen

Um die Auswirkungen der beschriebenen mechanischen Belastung auf die schädigende AKR zu verifizieren, wurden parallel zur Oberseite der Schwingbalken kleinformatige Prüfkörper aus dem maximal zyklisch auf Zug beanspruchten Bereich gewonnen. Vergleichend wurden aus den jeweiligen unbelasteten Referenzsegmenten parallel zu der mit Besenstrich texturierten Oberseite adäquate Prüfkörper entnommen. Anschließend wurden die einzelnen Prüfkörperserien je nach Belastungsvorgeschichte folgenden AKR-provozierenden Lagerungen unterzogen:

- Klimawechsellagerung (KWL) [7] (Prüfkörper aus Trockenschwinger und Referenzsegmenten)
- 60°C-Betonversuch mit externer Alkalizufuhr [8] (Prüfkörper aus Trockenschwinger und Referenzsegmenten)
- 60°C-Betonversuch in Anlehnung an [9] (Prüfkörper aus Nassschwinger und Referenzsegmenten)

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Mechanische Vorschädigung des Betons mit Schadensmonitoring

Zur Charakterisierung des Degradationsprozesses in der zugbeanspruchten Betonrandzone während des 4-Punkt-Biegeversuchs ohne aufstehende Prüflösung hat sich im ***Ruhezyklus*** der Einsatz von Ultraschall mit Anregung der Longitudinalwelle be-

währt. So zeigt die Abb. 3 exemplarisch für alle hier betrachteten Schwingbalken den typischen Verlauf des relativen dynamischen E-Moduls in Abhängigkeit von der Lastwechselzahl. Die ermüdungsinduzierte Schadensevolution in der zugbeanspruchten Betonrandzone ist dabei in den ersten ca. 10 Lastwechseln durch einen starken Abfall des dynamischen E-Moduls (stabilisierende Phase) und anschließend durch eine stetige geringe Abnahme (stabile Phase mit kontinuierlichem Mikrorisswachstum) gekennzeichnet. Nach 5 Millionen Lastwechseln beträgt der Abfall des relativen dynamischen E-Moduls 8 bis 10 %. Bei der trockenen zyklischen Vorschädigung des Nassschwingers von 1 Mio. Lastwechseln erreicht dieser ca. 4,5 %.

Abb. 3: Abfall des relativen dynamischer E-Moduls während der zyklischen Schwingversuche

Im ***Belastungszyklus*** lieferten die Dehnungsmessungen auf der Unterseite des Schwingbalkens und die Schallemissionsanalyse wertvolle Informationen zur detaillierten Bewertung des Degradationsprozesses im Beton. So zeigt die Abbildung 4 für alle Trockenschwinger sowohl die auf der Balkenunterseite gemessenen Stauchungen (links) als auch die Ergebnisse der Schallemissionsanalyse (rechts) in Abhängigkeit von der Lastwechselzahl. Es ist ersichtlich, dass die Stauchungen aller dargestellten Balken in der maximalen Laststufe nach 5 Millionen Lastwechseln Werte zwischen 90 und 100 µm/m annehmen. Die bereits in der Ruhephase erkennbare ermüdungsinduzierte Schadensevolution spiegelt sich in der Entwicklung der Stauchungen und vor allem bei der Schallemissionsanalyse wider. So zeigt sich hier, dass während der ersten Lastwechsel mit Abstand am meisten Ereignisse auftreten, was auf eine deutlich verstärkte Rissbildung in dieser Phase hindeutet. Auffallend ist aber auch, dass offensichtlich die Schallemissionsaktivität der Schwingbalken stark von der Betonrezeptur (Tabellen 1 und 2) abhängig ist. So ist diese bei dem Schwingbalken TS4 mit Grauwacke-Edelsplitt (D1) deutlich stärker ausgeprägt als bei TS 1 bis TS 3 mit einem Gemisch aus Granodiorit-Splitt und Oberrhein-Kies-Edelsplitt (C1).

Abb. 4: Dehnungen an der Unterseite (links) und Schallemissionsaktivität (rechts) der 4 Balken ohne aufstehende NaCl-Lösung während der 5 Mio. Lastwechsel der Belastungsversuche

Die Abbildungen 5 und 6 zeigen ergänzend die beim Nassschwinger TS 1 gewonnenen Ergebnisse der Dehnungsmessungen auf der Balkenunterseite und der Schallemissionsanalyse während der zyklischen Vorschädigung (Belastungszyklus) vor und nach dem Aufbringen der Prüflösung. Aus Vergleichbarkeitsgründen sind in Abbildung 5 zusätzlich die Dehnungen des mechanisch unbelasteten Referenzprüfkörpers dargestellt. Im vorgeschalteten trockenen Schwingversuch erhöht sich die Stauchung auf der Balkenunterseite im nahezu unbelasteten Zustand (Grundlast) bis 1 Million Lastwechsel auf ca. 15 µm/m. Der Referenzprüfkörper zeigt erwartungsgemäß keine signifikanten Dehnungen. Erst durch das Aufbringen der Prüflösung und ihr siebentägiges Ein-

wirken erfährt die Unterseite des Schwingbalken und des Referenzprobekörpers eine Stauchung, die beim zyklisch vorgeschädigten Prüfkörper etwas stärker ausgeprägt ist. Bei der Fortführung des Schwingversuchs mit aufstehender Prüflösung steigen die Stauchungen bis 5 Millionen Lastwechsel um knapp 30 µm/m. Der Referenzprüfkörper hingegen wird aufgrund der hygrischen Einwirkungen nur noch um ca. 10 µm/m im gleichen Belastungszeitraum gestaucht.

Abb. 5: Dehnungen an der Unterseite des mit NaCl beaufschlagten Balkens (NS 1) und der unbelasteten Referenzprobe während des Belastungsversuches

Auch die in Abbildung 6 dargestellten Ergebnisse der Schallemissionsanalyse für die trockene zyklische Vorschädigung des Nassschwingers NS 1 lassen erwartungsgemäß auf ein ähnliches Ermüdungsverhalten wie die Trockenschwinger TS 1 bis TS 4. Allerdings treten bei der Fortsetzung des Schwingversuchs nach dem Aufbringen und der siebentägigen Einwirkung der Prüflösung deutlich mehr Schallemissionsereignisse auf. Dies ist vermutlich auf oberflächliche Bewegungen der Prüflösung durch die Vibrationen infolge der hochfrequenten Lastwechsel zurückzuführen.

Abb. 6: Schallemissionsereignisse des mit NaCl-Lösung beaufschlagten Balkens (NS 1) während des Belastungsversuches

3.2. Einfluss mechanischer Vorschädigung auf den Stofftransport

Die Abbildung 7 gibt Aufschluss über die mit der TDR-Technik tiefenaufgelöst ermittelte Wasseraufnahme des mit 1 Million Lastwechseln trocken vorgeschädigten Nassschwingers NS 1 während seiner Vorlagerung mit aufstehender Prüflösung und dem anschließenden Nassschwingversuch. Es ist im Vergleich mit dem zeitgleich mit dem Prüfmedium beaufschlagten Referenzprüfkörper ohne zyklischer Beanspruchung (punktierte Linien) erkennbar, dass die mechanische Vorschädigung (gestrichelte Linien) bereits 24 Stunden nach dem Aufbringen der Prüflösung zu einer erhöhten Wasseraufnahme führt. Dieser Trend setzt sich über die siebentägige Vorlagerungszeit mit aufstehender Prüflösung über die gesamte Messtiefe von 8 cm fort. Im sich anschließenden Schwingversuch mit aufstehender Prüflösung erfährt die Wasseraufnahme des Nassschwingers eine leichte Erhöhung, während diese beim mechanisch nicht beanspruchten Referenzprüfkörper stagniert. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die vorgeschaltete mechanische Vorschädigung eine erhöhte Wasseraufnahme zur Folge hat. Zusätzlich führt die zyklische Beanspruchung des Betons mit gleichzeitig aufstehender Prüflösung vermutlich durch das Öffnen und Schließen der vorhandenen Mikrorisse (Mikrorisspumpe) sowie durch den fortschreitenden Degradationsprozess zu einer weiteren moderaten Erhöhung der Wasseraufnahme.

Abb. 7: Mit TDR-Technik ermittelte Feuchteaufnahme des mit NaCl-Lösung beaufschlagten Balkens (NS 1) während des Belastungsversuches

Abb. 8: Ergebnis gravimetrischer Feuchtemessungen während der kapillaren Saugversuche an Prüfkörpern aus dem Balken TS 1

Auch bei den vergleichend mit Wasser und 3,6 %iger NaCl-Lösung durchgeführten kapillaren Aufsaugversuchen an kleinformatigen Prüfkörpern aus dem maximal auf Zug beanspruchten Bereich des Trockenschwingers TS 1 sowie aus dem dazugehörigen Referenzprüfkörper wird deutlich, dass die Vorschädigung des Betons zu einer erhöhten Aufnahme des Prüfmediums führt. Dies ist sowohl bei dem in Abbildung 8 dargestellten zeitlichen Verlauf der gravimetrisch ermittelten integralen Wasseraufnahme als auch in den begleitend zu ausgewählten Zeitpunkten mit TDR tiefenabhängig ermittelten Feuchtezunahme (Abbildung 9) erkennbar. Anzumerken ist zu den TDR-Ergebnissen, dass sich bei den vorgeschädigten Prüfkörpern erst ab 24 h eine erhöhte Feuchtezunahme über die betrachtete Messtiefe einstellt. Erwartungsgemäß ist unabhängig vom Vorhandensein einer Vorschädigung ein Wandern der Feuchtefront in das Innere der Prüfkörper erkennbar. Bemerkenswert ist zum verwendeten Prüfmedium, dass gleichfalls unabhängig vom Vorhandensein einer Vorschädigung generell weniger 3,6 %ige NaCl-Lösung als entmineralisiertes Wasser von den Betonprüfkörpern aufge-

nommen wird. Erklärungen hierfür können zum einen die erhöhte Viskosität der NaCl-Lösung und zum anderen die Einengung der Transportwege durch die sich in verschiedenster Weise anlagernde Ionen sein.

Abb. 9: Nach verschiedenen Zeiten mittels TDR-Technik ermittelte Feuchtezunahme während der kapillaren Saugversuche mit entmineralisiertem Wasser (links) und 3,6%-iger NaCl-Lösung (rechts) an Proben aus dem Balken TS1

Die ergänzend nach dem kapillaren Aufsaugversuch mit 3,6 %iger NaCl-Lösung qualitativ mit LIBS ermittelten Na- und Cl-Tiefenprofile sind in der Abbildung 10 dargestellt. Der Vergleich zwischen beaufschlagten Proben und Nullproben zeigt, dass die Natrium- und Chloridionen innerhalb der dreiwöchigen Versuchsdauer um ca. 30 bis 40 mm tief in die Prüfkörper eingedrungen sind. Das Zurückbleiben der Ionenfront hinter der Wassereindringfront kann sowohl mit Chromatografieeffekten als auch mit der Bindung der Ionen an die Zementsteinmatrix erklärt werden [10]. Zudem sind im Na- und Cl-Tiefenprofil leicht erhöhte Intensitäten bei den mechanisch vorgeschädigten Prüfkörpern im Vergleich zur unbelasteten Referenz im Randbereich zu erkennen. Hierdurch werden die gravimetrischen Ergebnisse bestätigt und es kann gefolgert werden, dass die mechanische Vorschädigung das Eindringen einer Tausalzlösung begünstigt, auch wenn die Differenzen eher gering sind.

Abb. 10: Mit LIBS an Prüfkörpern aus dem Trockenschwinger TS 1 qualitativ ermittelte Natrium- (links) und Chloridprofile (rechts) nach den kapillaren Saugversuchen mit 3,6%iger NaCl-Lösung

3.3. Auswirkungen der Betondegradation und des Stofftransports auf die AKR

Die Abbildung 11 zeigt die Ergebnisse der Dehnungsmessungen an kleinformatigen Prüfkörpern aus den Trockenschwingern TS 2 und TS 3 sowie den dazugehörigen nicht vorgeschädigten Referenzsegmenten während den Performance-Prüfungen. Im links dargestellten Diagramm mit der KWL ist zunächst ersichtlich, dass die während der Prüfung mit NaCl-Lösung beaufschlagten Prüfkörper erwartungsgemäß deutlich höhere Dehnungen aufweisen als die mit Wasser beaufschlagten. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die mechanische Vorschädigung der Prüfkörper ausschließlich bei ihrer Beaufschlagung mit NaCl-Lösung zu einer moderaten Erhöhung der Dehnung führt. Im Gegensatz dazu hat die Vorschädigung beim 60°C Betonversuch (rechtes Diagramm) keine erhöhte Dehnung zur Folge. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, dass die Prüfkörper bei der KWL einseitig an der maximal auf Zug beanspruchten Seite mit Prüflösung beaufschlagt werden. Beim 60°C-Betonversuch mit externer Alkalizufuhr hingegen werden die Prüfkörper allseitig mit Prüflösung beaufschlagt, wodurch der Einfluss der nur einseitig vorhandenen degradierten Betonrandzone auf die schädigende AKR eine Verminderung erfährt.

Abb. 11: Zeitlicher Verlauf der Dehnungen der Prüfkörper aus den Trockenschwingern TS 2 und TS 3 und den dazugehörigen nicht vorgeschädigten Referenzsegmenten in der Klimawechsellagerung (links) und im 60°C-Betonversuch mit externer Alkalizufuhr (rechts)

Abb. 12: Zeitlicher Verlauf der Dehnungen der Prüfkörper aus dem Trockenschwinger TS 4 (links) und dem Nassschwinger NS 1 (rechts) im 60°C-Betonversuch

Werden die aus dem Trockenschwinger (TS 4) und dem dazugehörigen Referenzsegment entnommenen Prüfkörper im 60°C Betonversuch ohne externen Alkalieintrag gelagert, so führt die mechanische Vorschädigung zu einer verminderten Dehnung (Abbildung 12, links). Ursächlich hierfür ist vermutlich der erhöhte Expansionsraum in der degradierten Betonrandzone. Aufschluss über die Auswirkungen des erhöhten Tausalzeintrags beim Nassschwingversuch mit NS 1 (Abbildung 7) gibt die Abbildung 12 rechts. So zeigt diese die Dehnungsverläufe der aus dem Nassschwinger und dem dazugehörigen Referenzsegment gewonnen Prüfkörper im 60°C Betonversuch. Diese lassen den Schluss zu, dass die zyklische Beanspruchung vor und nach der Beaufschlagung des Schwingbalkens mit der NaCl-Lösung die schädigende AKR fördert. Anzumerken ist, dass die beim Vergleich beider Diagramme in Abbildung 12 tendenziell erkennbare geringere Dehnung bei den Prüfkörpern aus dem Nassschwinger und dem dazugehörigen Referenzsegment mit hoher Wahrscheinlichkeit auf ihre verminderte Wasseraufnahme und die damit einhergehende geringere hygrischen Dehnung im 60°C Betonversuch resultieren. Ursächlich hierfür ist vermutlich die vorausgegangene Beaufschlagung der Prüfkörper mit NaCl-Lösung.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorstehend dargestellten Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Mit dem für die mechanische Vorschädigung entwickelten Versuchsstand und gewählten Prüfregime können die für die ermüdungsinduzierte Schadensevolution typische stabilisierende und stabile Phase in der auf Zug beanspruchten Betonrandzone gut abgebildet werden. So wurde dort zum Beispiel, ausgehend von dem hier gewählten praxisnahen Belastungsregime, mit Ultraschall in der Ruhephase durch das Trockenschwingen ein maximaler Abfall des relativen dynamischen E-Moduls von ca. 8 - 10 % ermittelt.
- Mit aufbauenden kapillaren Aufsaugversuchen wurde gezeigt, dass die erzeugte Betondegradation zu einer moderaten Erhöhung der Aufnahme des Prüfmediums führt.
- Zur Bewertung der Auswirkungen einer alleinigen Vorschädigung (Trockenschwingen) auf die schädigende AKR mittels Performance-Prüfung ist die Klimawechsellagerung aufgrund der einseitigen Tausalzbeaufschlagung am besten geeignet. Die hier ermittelten Dehnungsverläufe lassen auf einen moderaten Einfluss der mechanischen Vorschädigung auf die AKR schließen.
- Die zusätzlich im Kontext der Nasschwingversuche durchgeführten 60°C Betonversuche zeigen, dass die zyklische Beanspruchung vor und nach dem Aufbringen der Tausalzlösung die schädigende AKR gleichfalls moderat erhöht.

In derzeit laufenden ergänzenden Untersuchungen wird der separate Einfluss der ermüdungsinduzierten Rissbildung auf die schädigende AKR an homogen, stärker geschädigten Prüfkörpern mit einem hohen inneren AKR-Schädigungspotenzial im 60°C Betonversuch grundhaft analysiert. Zusätzlich wird gegenwärtig der Einfluss der degradierten Betonrandzone auf die Dehnungsverteilung an großformatigen Prüfkörpern über die Höhe im 40°C Betonversuch vertiefend für die makroskopische Modellierung untersucht.

Danksagung

Für die Durchführung und Auswertung der LIBS-Messungen danken wir Herrn Dipl.-Phys. G. Wilsch und M. Eng. Steven Millar (BAM) Unser besonderer Dank gilt unseren Partnern in der Forschergruppe 1498 für die gute Zusammenarbeit und der Deutschen Forschungsgesellschaft für die Förderung des Projekts.

Literatur

[1] Weise, F., Kind, T., Stelzner, L. und M. Wieland: Dunkelfärbung der Betonfahrbahndecke im AKR - Kontext – Ursachenanalyse mit innovativer Prüftechnik. In: Beton und Stahlbetonbau, 113 (2018), Heft 9, Verlag Ernst & Sohn, Berlin.

[2] Przondziono, R., Timothy, J., Nguyen, M., Weise, F., Breitenbücher, R.; Meschke, G. und B. Meng: Vorschädigungen in Beton infolge zyklischer Beanspruchungen und deren Auswirkung auf Transportprozesse im Hinblick auf eine schädigende AKR. In: Beton und Stahlbetonbau, 110 (2015), Heft 1, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, S. 3-12.

[3] Weise, F., Wiedmann, A., Voland, K., Kotan, E., Ehrig, K. und H.S. Müller: Auswirkungen von Ermüdungsbeanspruchungen auf Struktur und Eigenschaften von Fahrbahndeckenbeton. In: Beton und Stahlbetonbau, 110 (2015), Heft 1, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, S. 22-33.

[4] Sobczuk, H. and R. Plagge: Time domain reflectometry method in environmental measu-rements. Lublin: Komitet Inżynierii Środowiska PAN, 2007.

[5] DAfStb: Prüfung von Beton, Empfehlung und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048. In: Heft 422 des DAfStb, Beuth Verlag,1991.

[6] Weise, F., Millar, S. und G. Wilsch: Analyse des Tausalzeintrags in Fahrbahndeckenbetone mit neuartiger Prüftechnik. In: Beton und Stahlbetonbau, 113 (2018), Heft 9, Verlag Ernst & Sohn, Berlin.

[7] FGSV: Technische Prüfvorschriften für Verkehrsflächenbefestigungen – Betonbauweisen TP B-StB Teil 1.1.09 AKR-Potential und Dauerhaftigkeit von Beton (60 °C-Betonversuch mit Alkalizufuhr). FGSV-Verlag, Ausgabe 2018.

[8] FGSV: Technische Prüfvorschriften für Verkehrsflächenbefestigungen – Betonbauweisen TP B-StB Teil 1.1.10 AKR-Potential und Dauerhaftigkeit von Beton (Klimawechsellagerung). FGSV-Verlag, Ausgabe 2018.

[9] DAfStb: Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton (Alkali-Richtlinie), Ausgabe Oktober 2013, Beuth Verlag, 2013.

[10] Rucker-Gramm, P.: Modellierung des Feuchte- und Salztransports unter Berücksichtigung der Selbstabdichtung in zementgebundenen Baustoffen. Dissertation, Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen, TU München, München, 2008.

Ansprechpartner:

Dr.-Ing. Frank Weise frank.weise@bam.de
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Wiedmann, A., Kotan, E., Müller, H. S.

AKR unter kombinierten Einwirkungen – Schadensrisiko und Schadensentwicklung in Betonfahrbahnen

1. Einleitung

Betonfahrbahnen unterliegen neben klimatisch bedingten und überlagerten mechanischen Einwirkungen auch zusätzlichen Beanspruchungen, die sich aus konstruktiven Gegebenheiten bzw. aus der Bauweise ergeben. Treffen auf den gegebenen Ausgangsbeanspruchungszustand nun die Auswirkungen einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) in Form von eingeprägten Dehnungen als Folge der einhergehenden Treiberscheinungen, besteht die Gefahr einer Rissbildung. In den vergangenen Jahren sind im deutschen Autobahnnetz vermehrt Schäden an Fahrbahnen aus Beton aufgetreten, welche in Verbindung mit einer AKR gebracht werden. Die aus den Schäden resultierende Herabsetzung der Dauerhaftigkeit bzw. Nutzungsdauer führte zu einer Intensivierung der Forschung auf diesem Gebiet. Eine schädigende AKR verursacht alleine in Deutschland jährliche Reparaturkosten in Millionenhöhe [1].

Bei einer AKR reagieren Bestandteile der Gesteinskörnung mit den Alkalien der Porenlösung im Beton. Als Reaktionsprodukt bildet sich quellfähiges Alkali-Kieselgel, welches bestrebt ist, Wasser aufzunehmen. Die daraus resultierende Volumenvergrößerung kann beim Erreichen der Zugfestigkeit zu einer Betonschädigung in Form von Rissen führen [2]. Während hinsichtlich der zugrunde liegenden chemisch-mineralogischen Prozesse heute ein sehr umfangreiches Schrifttum verfügbar ist, sind Forschungsarbeiten in Bezug auf die Änderung der Betoneigenschaften im Zuge einer AKR und zu den Mechanismen der Rissbildung in Bauteilen relativ selten bzw. lückenhaft.

Ziel der in diesem Artikel behandelten experimentellen Untersuchungen, die im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanzierten Forschungsvorhabens [3] durchgeführt wurden, ist daher die Ermittlung der zeitabhängigen Festigkeits- und Verformungseigenschaften eines typischen Straßenbetons, welcher eine mit der Zeit zunehmende Schädigung durch AKR erfährt. Diese dienen vornehmlich zur Charakterisierung des Straßenbetons bzw. zur Herleitung von Materialgesetzen AKR-geschädigten Betons (Widerstandseite). Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse soll zukünftig die wirklichkeitsnahe Beschreibung bzw. Modellierung des makroskopischen Bauteilverhaltens des Verbundsystems Betonstraße unter den in der Praxis gegebenen komplexen Einwirkungen und Widerständen erfolgen, um das Schadensrisiko zuverlässig prognostizieren und geeignete Maßnahmen zur Schadensreduktion und -vermeidung ergreifen zu können.

2. Experimentelle Untersuchungen

Wie bereits in [4] dargestellt wurde, dienen die experimentellen Untersuchungen zur wirklichkeitsnahen Beschreibung des Widerstandes von Beton gegenüber einer Rissbildung bzw. -ausbreitung. Hierbei wurden die Auswirkungen der mechanischen Wechselbeanspruchung [5] und einer AKR-provozierenden Lagerung unter externer Alkalizufuhr (FIB-Klimawechsellagerung) auf den im zentrischen Zugversuch ermittelten Verlauf der Spannungs-Verformungsbeziehung bestimmt. Parallel dazu wurden Probekörper mit einem höheren internen AKR-Schädigungspotential ($Na_2O_{äq}$ = 1,30 M.-% durch Aufdotie-

rung mit NaCl) im 60 °C-Betonversuch (60 °C-BV) gelagert und im Anschluss mechanische Materialkennwerte ermittelt. Ziel der Aufdotierung war es, eine möglichst homogene über den Probekörperquerschnitt gleichmäßig verteilte Schädigung hervorzurufen. Allerdings konnte im Rahmen der Untersuchungen keine Reduzierung, sondern eine Zunahme der Festigkeiten und Steifigkeiten beobachtet werden. Eine Schädigung infolge AKR stellte sich bei dieser Art der Lagerung und Verwendung der entsprechenden Gesteinskörnung nicht ein. Aufgrund der ausgebliebenen, AKR-bedingten Schädigung im 60 °C-BV unter Verwendung der in [4] beschriebenen Betonzusammensetzung wurde für die weiteren Untersuchungen anstatt der Kombination aus Granodiorit und Oberrhein-Splitt nun die im Hinblick auf eine Treibreaktion wirksamere Grauwacke verwendet.

2.1. Betonzusammensetzung und Versuchsprogramm

Die Zusammensetzungen der im Rahmen dieses Beitrags verwendeten Betone B-I, B-II und B-III sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Hierbei ist hervorzuheben, dass die Zusammensetzung nach Alkali-Richtlinie (B-I) den höchsten Zementgehalt und den niedrigsten Luftporengehalt aufweist, da kein Luftporenbildner hinzugegeben wird.

Tab.1: Zusammensetzungen der untersuchten Betone B-I, B-II und B-III

Parameter	Beton B-I	Beton B-II	Beton B-III
Zement	CEM I 32,5 R		CEM I 42,5 N
$Na_2O_{äq}$ [M.-%]	1,30[1)]		0,73
Zementgehalt [kg/m^3]	400	360	
w/z-Wert [-]	0,45		
Gesteinskörnung	Sauerländer Grauwacke		
Sieblinienbereich	A/B 22		
Luftporengehalt [Vol.-%]	0,5	4,0 – 4,5	

[1)] Aufdotierung mit Kaliumsulfat

Beim Zement der Betone B-I und B-II handelt es sich um einen AKR-Prüfzement der VDZ GmbH nach DIN EN 197-1 [6]. Die Aufdotierung erfolgte mit Kaliumsulfat nach Begleitschreiben der aktuellen Liefercharge. Der Beton B-III wurde unter Verwendung eines Zements mit niedrigem Natriumäquivalent hergestellt und entspricht somit der Zusammensetzung eines typischen Straßenbetons.

Ein Überblick über das Versuchsprogramm ist in Abb. 1 dargestellt. Im Rahmen von Voruntersuchungen sollte zunächst geklärt werden, inwiefern die Lagerung der Probekörper in Edelstahlbehältern beim 60 °C-BV nach Alkali-Richtlinie [7] (übliche Lagerungsart an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)) vergleichbare Ergebnisse mit der Lagerung identischer Probekörper in PE-Großvolumenbehältern bei 60 °C über Wasser (Feuchtlagerung, alternative Lagerungsart am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)) liefert. Die Zusammensetzung des für die Voruntersuchungen verwendeten Betons (B-I) richtete sich hierbei an den Vorgaben der Alkali-Richtlinie [7]. Die Hauptuntersuchungen dienten schließlich zur Ermittlung umfangreicher (bruch-) mechanischer Materialkennwerte des Betons B-II nach TL Beton-StB 07 [8] für den Fall eines hohen internen AKR-Schädigungspotentials. Zur Ermittlung möglicher Änderungen hinsichtlich Dehnungen, Festigkeiten und Steifigkeiten wurden neben der Feuchtlagerung Probekörper parallel dazu bei 20 °C und 65 % rel. Luftfeuchte (Referenzlagerung) gelagert.

Da die in den vergangenen Jahren aufgetretenen Schäden an Fahrbahnen aus Beton vermuten lassen, dass eine externe Alkalizufuhr, z. B. durch alkalihaltige Taumittel, einen wesentlichen Beitrag zur schädigenden AKR liefert, wurden die Auswirkungen des 60 °C-BVs mit externer Alkalizufuhr sowohl auf die zeitliche Entwicklung der Dehnungen als auch auf die im zentrischen Zugversuch ermittelte Spannungs-Verformungsbeziehung untersucht.

<table>
<tr><td>Voruntersuchungen</td><td colspan="2">Hauptuntersuchungen</td></tr>
<tr><td colspan="2">hohes internes AKR-Schädigungspotential</td><td>externer Alkalieintrag</td></tr>
<tr><td>B-I</td><td>B-II</td><td>B-III</td></tr>
<tr><td>Dehnungsentwicklung
Referenzlagerung (20 °C, 65 % RH)
60 °C-Betonversuch (60 °C-BV)
Feuchtlagerung (60 °C über Wasser)</td><td colspan="2">Mechanische Materialkennwerte
Druckfestigkeit
Elastizitätsmodul
Nettozugfestigkeit
Bruchenergie
Zugfestigkeit
Spaltzugfestigkeit

Nettozugfestigkeit
Bruchenergie</td></tr>
</table>

Abb.1: Überblick über das Versuchsprogramm

In Tabelle 2 sind die Art, Bezeichnung und Abmessungen der verwendeten Probekörper aufgeführt. Für die Ermittlung der zeitlichen Dehnungsentwicklung wurden prismatische Probeköper der Serie Pa und Pb verwendet. An den Probekörpern der Serie Pc, Zb und Zc erfolgte die Ermittlung der Druckfestigkeit f_{cm} nach DIN EN 12390-3 [9]. Für die Bestimmung des statischen Elastizitätsmoduls E_{stat} nach DIN 1048-5 [10] sowie des dynamischen Elastizitätsmoduls E_{dyn} in Anlehnung an DAfStb-Heft 422 [11] wurden Probekörper der Serie Pc und Zc verwendet. Die Ermittlung der Spaltzugfestigkeit $f_{ct,sp}$ erfolgte an Zylinderscheiben der Serie Za in Anlehnung an AL Sp-Beton [12] bzw. DIN EN 12390-6 [13].

Tab.2: Probekörper zur Ermittlung von Dehnungen bzw. mechanischer Materialkennwerte

Probekörperart	Bezeichnung	Abmessungen
Prisma	Pa	B = 100 mm, H = 100 mm, L = 400 mm
	Pb	B = 75 mm, H = 75 mm, L = 280 mm
	Pc	B = 100 mm, H = 100 mm, L = 200 mm
	Pd	B = 75 mm, H = 75 mm, L = 130 mm
Bohrkern	Za	D = 100 mm, L = 50 mm
	Zb	D = 100 mm, L = 100 mm
	Zc	D = 100 mm, L = 200 mm
	Zd	D = 80 mm, L = 130 mm
Knochenprisma	Ka	B = 100 (70) mm, H = 100 mm, L = 440 mm

Aus den einaxialen Zugversuchen an ungekerbten, verjüngten Betonprismen der Serie Ka (Knochenprismen) wurden u. a. die Zugfestigkeit f_{ct} und der Elastizitätsmodul E_{c0} (Ursprungsmodul) in Anlehnung an [14] bestimmt. Die Werte der Nettozugfestigkeit $f_{ct,n}$ und der Bruchenergie G_F konnten aus den Spannungs-Verformungsbeziehungen, die an gekerbten Probekörpern der Serie Pc, Pd und Zd ermittelt wurden, abgeleitet werden [5].

2.2. Voruntersuchungen – Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Lagerungsbedingungen

Die umfangreiche Ermittlung mechanischer Materialkennwerte an unterschiedlichen Arten von Probekörpern (Form und Größe) eines typischen Straßenbetons (B-II) konnte unter Verwendung der Edelstahlbehälter gemäß 60 °C-BV [7] aufgrund des begrenzten Platzangebots nicht realisiert werden. Daher wurde die Vergleichbarkeit einer alternativen Lagerung der Probekörper (Standardabmessungen: 75 × 75 × 280 mm^3) bei 60 °C über Wasser in PE-Großvolumenbehältern (Feuchtlagerung) hinsichtlich der sich einstellenden Dehnungen überprüft. Abb. 2 zeigt die zeitlichen Entwicklungen der Dehnungen bei Referenz- und Feuchtlagerung (KIT) sowie im Rahmen des 60 °C-BVs (BAM) für Beton B-I (links), zusätzlich dazu bei Referenz- und Feuchtlagerung für Beton B-II (rechts). Die sich im Rahmen der Feuchtlagerung einstellenden Dehnungen (Beton B-I, Serie Pb) stimmen gut mit denen des klassischen 60 °C-BV überein, siehe Abb. 2 links.

Abb.2: Zeitliche Entwicklung der Dehnungen während der Referenz- und Feuchtlagerung (KIT) sowie des 60 °C-BVs (BAM) für Beton B-I (links), zusätzlich dazu bei Referenz- und Feuchtlagerung des Betons B-II (rechts) über einen Zeitraum von 364 Tagen

Obwohl die Lagerung bei 60 °C über Wasser anfangs zu einem starken Anstieg der Dehnungen führt, weisen lediglich Probekörper mit den Abmessungen 100 × 100 × 400 mm^3 nach 280 d Risse an den Oberflächen der Proben auf. Bei Probekörpern mit Standardabmessung (Serie Pb), unabhängig von der verwendeten Betonart B-I oder B-II, bleibt bis zum Ende der Regellagerungszeit von 5 Monaten und darüber hinaus (364 d) die Rissbildung an den Probekörperoberflächen aus. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass bedingt durch die „Vorlagerung“ bei 20 °C und 65 % rel. Luftfeuchte im Alter von 7 d bis 56 d kein direkter Vergleich der Dehnungen der Serien B-I und B-II sowie die Anwendung des Grenzwerts nach Alkali-Richtlinie [6] möglich ist. Allerdings konnte bei Vergleichsuntersuchungen gezeigt werden, dass aufgrund der geringeren Porosität und dem höheren Angebot an Alkalien (höherer Zementgehalt, vgl. Tabelle 1) an Probeköpern des Betons B-I größere Dehnungen zu messen sind als an Probekörpern des Betons B-II. Ein Vergleich der Schwinddehnungen zeigt jedoch, dass diese bei Beton B-I geringfügig höher sind als bei Beton B-II, wobei kleine Probekörper (Serie Pb) größere Dehnungen infolge Schwinden aufweisen als große Probekörper (Serie Pa).

2.3. Hauptuntersuchungen – Ermittlung mechanischer Materialkennwerte

Im Rahmen der Hauptuntersuchungen wurden die Auswirkungen der Lagerung bei 60 °C über Wasser auf die mechanischen Materialeigenschaften für ein hohes internes AKR-Schädigungspotential für die Betonzusammensetzung B-II sowie die Auswirkungen der externen Alkalizufuhr für die Variante B-III untersucht. Die Probekörper wurden durch Bohren und Sägen im Alter von drei bis sieben Tagen gewonnen und unter feuchten Jutetüchern bis zu einem Probekörperalter von sieben Tagen gelagert. Anschließend lagerten die Probekörper bis zum Alter von 56 Tagen bei 20 °C und 65 % rel. Luftfeuchte. Im Alter von 56 d erfolgte dann die Referenz- bzw. Feuchtlagerung.

2.3.1. Beton B-II – hohes internes AKR-Schädigungspotential

Zur Ermittlung der Auswirkungen einer AKR auf die mechanischen Materialkennwerte erfolgte der Vergleich zwischen Referenz- und Feuchtlagerung im Zeitraum von 364 d. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Ermittlung der Festigkeits- und Steifigkeitsentwicklung nach Referenz- und Feuchtlagerung sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tab.3: Festigkeits- und Steifigkeitseigenschaften nach Referenz- (20 °C, 65 % RH) und Feuchtlagerung (60 °C über Wasser) für Beton B-II

Probekörperserie	Materialkennwert	Dimension	Prüfzeitpunkt/Lagerungsbedingungen			
			t_0 = 56 d	t_2 = 364 d	t_1 = 210 d	t_2 = 364 d
			20 °C, 65 % RH (Referenzlagerung)		60 °C, über Wasser (Feuchtlagerung)	
Pc	f_{cm}	[N/mm²]	39,7 (1,9)	46,8 (2,7)	41,5 (4,7)	56,2 (2,8)
	E_{dyn}	× 10^3 [N/mm²]	40,9 (0,4)	42,1 (1,2)	43,2 (1,1)	41,4 (1,1)
	E_{stat}		29,1 (1,5)	34,5 (0,4)	34,1 (0,8)	31,1 (2,2)
Zb	f_{cm}	[N/mm²]	47,8 (0,9)	53,3 (1,8)	53,9 (2,9)	50,5 (5,5)
Zc	f_{cm}		38,9 (1,4)	46,4 (1,5)	46,1 (1,9)	42,0 (2,8)
	E_{dyn}	× 10^3 [N/mm²]	40,8 (0,3)	41,7 (1,4)	40,6 (0,5)	39,7 (1,0)
	E_{stat}		32,5 (0,1)	35,5 (-)	32,0 (0,7)	32,7 (3,2)
Ka	E_{c0}		37,9 (2,0)	39,2 (3,3)	41,7 (2,1)	36,7 (1,7)

Mittelwerte (Standardabweichungen)

Unabhängig von der Form und Größe der Probekörper ist eine Erhöhung der Festigkeiten und Steifigkeiten von t_0 auf t_2 bei der Referenzlagerung festzustellen (Zunahme um bis zu 20 %, $f_{cm,Pc}$). Die Feuchtlagerung ab 56 d führte bis zum Alter von 210 d zunächst noch zu einer Erhöhung. Vergleicht man jedoch die ermittelten Festigkeits- und Steifigkeitswerte im fortgeschrittenen Probekörperalter (t_2 = 364 d), verringern sich die entsprechenden Werte nur geringfügig (Abnahme < 10 %). Lediglich bei der Probekörperserie Pc ist eine Zunahme der Druckfestigkeit um 20 % zu verzeichnen, obwohl es zu einer Rissbildung an der Oberfläche der Probekörper (vgl. Abb. 2, rechts) kam.

Vergleichend dazu sind in Abb. 3 die Ergebnisse der zentrischen Zugversuche und des Spaltzugversuchs dargestellt. Wie bei den Festigkeiten und Steifigkeiten nehmen mit fortschreitendem Betonalter (Referenzlagerung) die Zugfestigkeiten zu (zwischen 30 % und 50 %). Ausgenommen hiervon ist die Spaltzugfestigkeit, welche lediglich um den Faktor 1,12 ansteigt. Die Feuchtlagerung ab 56 d führte auch bis zum Alter von 210 d zunächst noch zu einer Erhöhung. Vergleicht man nun ebenfalls die ermittelten Nettozugfestigkeiten im Alter von 364 d nach Referenz- und Feuchtlagerung, so verringern sich die Werte um bis zu 30 % (Serie Pc und Zd). Diese Auswirkungen sind bei der Zugfestigkeit $f_{ct,Ka}$ und der Spaltzugfestigkeit $f_{ct,sp,Za}$ nicht erkennbar. Bei Serie Pb ist sogar eine Zunahme der Nettozugfestigkeit $f_{ct,n,Pb}$ zu verzeichnen. Die hierbei auftretenden geringfügigen Unterschiede liegen im Bereich der Materialstreuungen. Auf die Angabe der Bruchenergien G_F wird an dieser Stelle aufgrund der großen Streuungen verzichtet.

Abb.3: Einfluss der Referenz- und Feuchtlagerung auf die zeitliche Entwicklung der Nettozugfestigkeiten $f_{ct,n}$, Zugfestigkeit f_{ct} und Spaltzugfestigkeit $f_{ct,sp}$ an den Probeköpern des Betons B-II

Insgesamt zeigen die Untersuchungen zunächst einen wesentlichen Einfluss der Probekörpergröße auf die zeitliche Entwicklung der Dehnungen unter dem Einfluss der AKR, vgl. Abschnitt 2.2. Dieser Einfluss zeichnet sich ebenfalls bei der Ermittlung (bruch-)mechanischer Materialkennwerte ab, insbesondere beim Vergleich der Nettozugfestigkeiten $f_{ct,n,Pc}$ und $f_{ct,n,Pd}$.

Für die Referenzlagerung wurde zum Vergleich bewusst die gleiche Betonzusammensetzung mit entsprechend hohem Natriumäquivalent gewählt. Alternativ dazu bestünde die Möglichkeit Vergleiche mit Beton B-III zu ziehen. Allerdings ist hierbei zu beachten, dass sich die Lagerungsbedingungen (60 °C, über Wasser) positiv auf den Vorgang der Hydratation und somit der Festigkeitsentwicklung auswirken.

2.2.2. Beton B-III – externe Alkalizufuhr

In Abb.4 sind die Auswirkungen des klassischen 60 °C-BVs und des 60 °C-BVs mit externer Alkalizufuhr auf die zeitliche Entwicklung der Dehnungen und auf den Verlauf der Spannungs-Verformungsbeziehung im zentrischen Zugversuch dargestellt.

Die sogenannte Performance-Prüfung unterscheidet sich hierbei nicht nur durch die Alkalizufuhr, sondern auch durch die veränderte Vorlagerung und Trocknungsphase vom klassischen 60 °C-Betonversuch, deren Auswirkungen auf die Höhe der resultierenden

Dehnungen bei vergleichender Betrachtung der Ergebnisse berücksichtigt werden müssen. Im Vergleich zur FIB-Klimawechsellagerung erfolgt durch das Tauchen in Prüflösung eine allseitige Beanspruchung [15].

Abb.4: Zeitliche Entwicklung der Dehnungen während des 60 °C-Betonversuchs im Rahmen der Untersuchungen der BAM (links) und Einfluss der externen Alkalizufuhr auf den an beidseitig gekerbten prismatischen Probekörpern (75 × 75 × 130 mm^3, Kerbtiefe t_K = 5,0 mm) im zentrischen Zugversuch ermittelten Verlauf der Spannungs-Verformungsbeziehung (rechts)

Das Ergebnis der Performance-Prüfung zeigt eine deutliche Überschreitung des Grenzwertes nach 140 d (Abb. 4, links). Die resultierenden Dehnungen sind um den Faktor drei größer als die beim klassischen 60 °C-Betonversuch. Hinsichtlich der bruchmechanischen Materialkennwerte ergibt sich Folgendes: Die aus dem Verlauf der Spannungs-Verformungsbeziehung bestimmte Nettozugfestigkeit $f_{ct,n}$ reduziert sich um ein Drittel, die Bruchenergie G_F um etwa 20 % (Abb. 4, rechts).

3. Zusammenfassung

Im Rahmen des vorliegenden Beitrags wurde zunächst die Vergleichbarkeit der Lagerungsart des klassischen 60 °C-Betonversuchs mit einer alternativen Art der Lagerung in PE-Großvolumenbehältern bei 60 °C über Wasser (Feuchtlagerung) hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung der Dehnungen nachgewiesen. Mit Hilfe umfangreicher, experimenteller Untersuchungen war es möglich, eine hinreichend breite Basis an Ergebnissen hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung von Festigkeits- und Verformungseigenschaften eines typischen Straßenbetons zu schaffen sowie deren Änderungen im Zuge einer AKR-provozierenden Lagerung aufzuzeigen.

Darauf aufbauend können nun Materialgesetze für AKR-geschädigte Betone abgeleitet und formuliert werden. Unter Einbeziehung der komplexen Beanspruchungen sind dadurch die Voraussetzungen für eine realitätsnahe Simulation des zeitlichen Verformungsverhaltens und der Rissbildung einer Fahrbahnplatte aus Beton geschaffen. Diese bildet die Grundlage zur Analyse und Prognose der Bildung makroskopischer Risse in Betonfahrbahndecken und zur Herleitung von Maßnahmen zur Schadensreduktion und -vermeidung.

Literatur

[1] Deutscher Bundestag – Antwort der Bundesregierung: *Ausmaß der Schäden durch Alkali-Kieselsäure-Reaktion an Betonfahrbahndecken und Ingenieurbauwerken im Bundesfernstraßennetz.* Drucksache 18/2688, 2014

[2] Stark, J.; Wicht, B.: *Dauerhaftigkeit von Beton.* 2. Auflage, Springer Vieweg, 2013

[3] Breitenbücher, R.: *Alkali-Kieselsäure-Reaktionen in Betonbauteilen bei gleichzeitiger zyklischer Beanspruchung und externer Alkalizufuhr.* Beton- und Stahlbetonbau 110 (2015), Heft 1, S. 2

[4] Wiedmann, A., Kotan, E., Müller, H. S.: *AKR unter kombinierten Einwirkungen – Schadensentwicklung in Betonfahrbahnen.* In: Tagungsbericht 19. Internationale Baustofftagung ibausil, Band 1, Weimar, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde Prof. Dr.-Ing. H.-M. Ludwig (Hrsg.), 2015, S. 1485 – 1492

[5] Weise, F.; Wiedmann, A.; Voland, K.; Kotan, E.; Ehrig, K.; Müller, H. S.: *Auswirkungen von Ermüdungsbeanspruchungen auf Struktur und Eigenschaften von Fahrbahndeckenbeton.* Beton- und Stahlbetonbau 110 (2015), Heft 1, S. 22-33

[6] DIN EN 197-1:2011-11: *Zement – Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement.* Beuth Verlag, Berlin, 2011

[7] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, DAfStb (Hrsg.): *Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktionen im Beton (Alkali-Richtlinie).* Beuth Verlag, Berlin, 2013

[8] TL Beton – StB 07: *Technische Lieferbedingungen für Baustoffe und Baustoffgemische für Tragschichten mit hydraulischen Bindemitteln und Fahrbahndecken aus Beton.* Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen e.V. (FGSV), Arbeitsgruppe Betonbauweisen, Köln, 2007

[9] DIN EN 12390-3:2009-07: *Prüfung von Festbeton – Teil 3: Druckfestigkeit von Probekörpern.* Beuth Verlag, Berlin, 2009

[10] DIN 1048-5:1991-06: *Prüfverfahren für Beton – Festbeton, gesondert hergestellter Probekörper.* Beuth Verlag, Berlin, 1991

[11] DAfStb Heft 422: *Prüfung von Beton – Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048.* Beuth Verlag, Berlin, 1991

[12] AL Sp-Beton: *Arbeitsanleitung zur Bestimmung der charakteristischen Spaltzugfestigkeit an Zylinderscheiben als Eingangsgröße in die Bemessung von Betondecken für Straßenverkehrsflächen.* Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, Arbeitsgruppe Fahrzeug und Fahrbahn, Köln, 2006

[13] DIN EN 12390-6:2009-07: *Prüfung von Festbeton – Teil 6: Spaltzugfestigkeit von Probekörpern.* Beuth Verlag, Berlin, 2009

[14] Mechtcherine, V.: *Bruchmechanische und fraktologische Untersuchungen zur Rissausbreitung in Beton.* Universität Karlsruhe, Institut für Massivbau und Baustofftechnologie (IMB), Dissertation, 2000

[15] Siebel, E.; Böhm, M.; Borchers, I.; Müller, C.; Bokern, J.; Schäfer, E.: *AKR-Prüfverfahren – Vergleichbarkeit und Praxis-Relevanz*, vdz: Betontechnische Berichte, 2004-2006

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. Andreas Wiedmann andreas.wiedmann@kit.edu
Dr.-Ing. Engin Kotan
Univ.-Prof. em. Dr.-Ing. Harald S. Müller

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, Abteilung Baustoffe und Betonbau
Gotthard-Franz-Straße 3, Geb. 50.31
76131 Karlsruhe

Haufe, J.; Vollpracht, A.

Testing the sulfate resistance of concrete by tensile strength measurements

1 Introduction

The resistance of concrete to sulfate attack in aqueous solutions is often analyzed using laboratory test methods on mortar samples. The tests are usually accelerated by high sulfate concentrations. The specimens are often evaluated with respect to the volume change due to the crystallization of expansive minerals such as ettringite and gypsum. Other methods also evaluate the loss of strength by measuring the bending or tensile strength. However, these methods are not commonly used. Measuring the tensile strength on prismatic specimen involves complex sample preparation and high scatter. To reduce the effort to prepare the samples for tensile strength testing briquette specimens according to ASTM C307-03 (cf. Figure 1) were used in this research work.

Fig. 1: Briquet specimen and tension clips according to ASTM C307-03

Four different concrete mixtures including OPC, fly ash, sulfate resistant Portland and blastfurnace slag cement were evaluated. Sodium sulfate solutions at moderate sulfate concentration levels of 3,000 and 6,000 mg SO_4^{2-}/l were utilized at a low temperature of 5 °C to achieve a realistic, yet slightly accelerated attack. The impact of the sulfate solution was studied by measuring tensile strength over the course of time and characterizing the ingress of sulfates by means of x-ray powder diffraction and carbon/sulfur analysis.

This paper focuses on the results of storage in 6,000 mg/l Na_2SO_4 solution at 5 °C. The whole study can be found elsewhere [1].

2 Materials and Methods

2.1 Materials

An ordinary Portland cement (CEM I 52.5 R), a sulfate resistant Portland cement (CEM I 52.5 N-SR3/NA) and a blastfurnace slag cement (CEM III/B 42.5 N-LH/SR/NA) as well as a combination of Portland cement and hard coal fly ash were used. The chemical and mineralogical compositions of the materials can be seen in Table 1 and Table 2.

Tab. 1:
Chemical composition of the cements and the fly ash

Component	CEM I 52.5 R	CEM I 52.5 N-SR3/NA	CEM III/B 42.5 N-LH/SR/NA	Fly ash
CaO	65.9	64.7	47.6	4.9
SiO_2	19.0	20.6	31.3	53.8
Al_2O_3	4.3	3.3	9.4	23.2
Fe_2O_3	2.7	5.1	0.9	6.6
MgO	1.6	1.1	5.3	1.8
K_2O	1.5	0.5	0.6	1.8
Na_2O	0.1	0.0	0.3	2.0
SO_3	3.7	2.8	1.6	0.8
LOI	1.1	2.1	- 0.9	3.0

Tab. 2:
Mineralogical composition of the cements and the fly ash

Component	CEM I 52.5 R	CEM I 52.5 N-SR3/NA	CEM III/B 42.5 N-LH/SR/NA	Fly ash
Alite	61.3	65.1	16.4	-
Belite	11.9	12.0	4.6	-
C_3A	8.7	2.8	3.0	-
Ferrite	8.2	12.1	0.7	-
Gypsum	2.2	0.1	-	-
Hemihydrate	3.3	1.6	0.7	-
Anhydrite	-	4.4	2.2	0.6
Calcite	0.7	1.5	0.9	-
Periclase	1.0	-	0.3	0.8
Quartz	0.2	-	0.1	13.6
Arcanite	1.7	-	0.4	-
Lime	0.3	0.3	-	0.7
Portlandite	0.3	-	0.1	-
Mullite	-	-	-	18.2
Hematite	-	-	-	3.1
Magnetite	-	-	-	0.3
Amorphous	-	-	70.5	62.6

For the concrete production Rhine gravel and Rhine sand with a maximum grain size of 8 mm were used as aggregate. The mix design of the four concrete mixtures M1 to M4 is shown in Table 3. To achieve an equal flow of 130 to 140 mm in accordance to EN 1015-3 a PCE superplasticizer was used. The air void content, tested according to EN 1015-7, was found to be in the range of 1.0 to 2.4 vol.-%. For each mixture 72 briquet specimen according to ASTM C307-03 were cast and stored at 20 °C and 95 % relative humidity for 24 hours before demolding. Afterwards the specimens were stored in saturated portlandite solution at 20 °C until an age of 28 days.

Tab. 3:
Composition of the concrete mixtures

Component	M1	M2	M3	M4
Cement type	CEM I 52.5 R	CEM I 52.5 N-SR3/NA	CEM I 52.5 R	CEM III/B 42.5 N-LH/SR/NA
Cement content	360 kg/m³	360 kg/m³	285 kg/m³	360 kg/m³
Fly ash content	-	-	94.1 kg/m³	-
Water content	180 kg/m³	180 kg/m³	161 kg/m³	180 kg/m³
Aggregate	Rhine gravel/sand, grading curve A8/B8			

Afterwards 24 specimens of each mixture were stored in saturated $Ca(OH)_2$-solution and sodium sulfate solution with 3,000 mg SO_4^{2-}/l and with 6,000 mg SO_4^{2-}/l at 5 °C until testing. The sulfate solutions were renewed every 14 days.

2.2 Methods

Tensile strength measurements were performed according to ASTM C307-03 using a universal testing machine Instron 5566 with a 5 kN load cell. The machine was operated path-controlled with a speed of 5 mm/min.

After 180 days of storage in sulfate solution the ingress of the sulfates was characterized by means of X-ray diffraction. Therefore, a remaining half of a specimen was dried via solution exchange in isopropanol for 24 hours, followed by drying at 40 °C for 72 hours. Afterwards, the samples were ground in steps of 0.5 mm until a depth of 6 mm. The surface temperature of the samples was below 40 °C. The powder of each step was collected, ground to a grain size below 63 µm in a mortar and pestle and analyzed with an X-ray powder diffractometer Panalytical X'Pert Pro with an X'Celerator detector in a range of 5 to 70 °2θ with a step size of 0.0167 °2θ. The phase composition was quantified using the Rietveld method.

The same powder samples used for x-ray diffraction measurements were used to determine the SO_3 content by carbon/sulfur analysis using an Eltra CS-2000.

3 Results and discussion

3.1 Tensile strength

Tensile strength testing was performed after 28, 91, 140 and 180 days of storage in the solutions on six specimens for each testing age. Exemplarily, the results for samples stored in 6,000 mg/l sodium sulfate solution at 5 °C are shown in Fig. 2.

Fig. 2: Tensile strength of specimen stored in 6,000 mg/l Na_2SO_4 solution

An increase of the tensile strength during storage in sulfate solution could be observed at 28 days of storage in comparison to specimen stored in saturated $Ca(OH)_2$-solution for the mixtures M1 and M2. This effect can be attributed to the formation of ettringite in the pore structure, which leads to a densification of the microstructure. Afterwards, the storage in sodium sulfate solutions results in the most intense decrease of strength for the concrete with non-sulfate-resistant OPC (strength loss of 45 %). Mixtures M2 and M3 lose less strength, however, even the samples produced with sulfate resistant Portland cement show a loss in strength. Apart from the formation of small amounts of ettringite and gypsum the strength loss can also be caused by a leaching of calcium from the cement paste, since the sulfate solutions were prepared using deionized water.

The concrete mixture containing blastfurnace slag cement (M4) doesn't show any loss in strength up to a storage time of 180 days. This shows, that a dense microstructure with fine pores reduces the ingress of sulfate ions and therefore results in a better sulfate resistance.

However, it can also be observed that the standard deviation of the results is quite high. This is even more pronounced for samples stored in 3,000 mg/l sulfate solution. To reduce the standard deviation, a higher sample size for each testing age is necessary and the sample preparation has to be optimized to prevent segregation or bleeding.

3.2 Mineralogical composition

After 180 days of storage in sodium sulfate solution, the incremental phase composition of selected specimen was determined by means of x-ray powder diffraction. Additionally, the sulfate content was measured using a carbon/sulfur analyzer. In Fig. 3 the results for mixtures M2 and M3 are shown.

Fig. 3: Ettringite, Gypsum, Portlandite and SO_3 content over the depth of the specimen M2 and M3 stored in 6,000 mg/l Na_2SO_4 solution for 180 d

For all samples stored in sulfate solution, a decrease on portlandite on the sample surface could be observed. This is a result of the leaching of calcium into the storage solution. A small amount of gypsum is present in all specimens evaluated, but the main mineral formed under these test conditions is ettringite. The ettringite content observed on the surface of the sample containing OPC and fly ash (M3) is much higher compared to the sample prepared with sulfate resistant Portland cement (M2). An even more pronounced ettringite formation can be expected in pure OPC samples. Partially, the higher measured contents can also be attributed to a slightly higher amount of cement paste on the surface of the specimens.

The phase composition of the mixture M4 with blastfurnace slag cement is shown in Fig. 4. A slightly higher amount of ettringite could be observed on the surface, probably due to the aforementioned higher amount of cement paste in the surface. Compared to the other samples, no increased gypsum content could be found.

Fig. 4: Ettringite, Gypsum, Portlandite and SO_3 content over the depth of the specimen M4 stored in 6,000 mg/l Na_2SO_4 solution for 180 d

4 Conclusions and Outlook

The sulfate resistance of concrete was tested by tensile strength measurements on briquet specimen according to ASTM C307-03. Using tensile strength testing for the evaluation of sulfate resistance has been proven to be beneficial by different authors, especially to detect damages at the surface at early ages [2,3].

Tensile strength testing on concrete prisms or cylinders requires high effort and is therefore used only in rare cases. The use of briquet specimen reduces the required effort immensely and makes it easier to use tensile strength measurements as a benchmark for the severity of sulfate attack.

The results show, that the loss in strength is dependent on the used binder. Four different binders, an OPC, a sulfate resistant Portland cement, a blastfurnace slag cement and a combination of OPC and fly ash, have been selected to specifically show that the approach allows to distinguish between sulfate resistant and non-sulfate resistant concrete. In order to avoid artificially high sulfate concentrations, the German Institute for Building Technology (DIBt) has decided to perform the sulfate resistance test at 3,000 mg/l and to measure the expansion over a period of two years. The presented results show that tensile strength testing allows detecting the deterioration a lot earlier. The proposed test setup therefore demonstrates a promising new approach to assess the durability of concrete in sulfate environments.

The present study depicts the starting point of a broader survey into the possibility to utilize tensile strength measurements to directly assess the damage caused by sulfate ingress. At the moment, a parameter study (funded by Industrial Collective Research, IGF No. 19251 N) is under way to gain insight into the impact of binder type, storage temperature, type and concentration of sulfate solution and concrete composition on the tensile behavior of concrete. Aim of this parameter study is the optimization of test conditions to give reliable information about the sulfate resistance of concrete within a reasonable time frame. The parameter study will be accompanied by expansion measurements that are typically used to assess the sulfate resistance of binders.

References

[1] J. Haufe, A. Vollpracht, Tensile strength of concrete exposed to sulfate attack. Cem. Concr. Res. (2018), submitted

[2] A.J. Boyd, S. Mindess, The use of tension testing to investigate the effect of W/C ratio and cement type on the resistance of concrete to sulfate attack, Cem. Concr. Res. 34 (3) (2004) 373–377.

[3] D.M. Mulenga, Zum Sulfatangriff auf Beton und Mörtel einschließlich der Thaumasitbildung. Dissertation, Weimar, 2002.

Wagner, M., Beddoe, R. E., Urbonas, L., Heinz, D.

External Sulfate Attack on an OPC-GGBS Binder System: Effect of Aluminium Content and Sample Geometry

1. Introduction

Following the diffusion of sulfate ions into concrete, the external sulfate attack at room temperature comprises several chemical reactions in a complex phase assemblage, with ettringite, gypsum, monocarbonate, monosulfate and portlandite being the most important crystalline participants [1,2]. Aluminium is a crucial component for the formation of ettringite. For economic and ecological reasons, secondary cementitious materials containing aluminium are frequently substituted for Portland cement [3]. The effect of the added aluminium on the sulfate resistance of concrete is still not fully understood. This study focuses on OPC-GGBS binder compositions in which the aluminium content is slightly changed by replacing GGBS by small amounts of gibbsite, without affecting other element ratios. In the German SVA sulfate resistance testing procedure, flat prims are used as sample geometry. Flat prism samples are compared to corresponding hollow cylinders mounted in stress cells to gain information about the relationship between sulfate resistance of the binder and sample geometry. Observations on hardened cement paste samples and mortar samples with fine aggregate (0/0.5 mm) are assessed regarding testing procedures for the sulfate resistance of binders in general.

2. Experimental

2.1 Sample preparation and external sulfate attack experiments

Each mixture was prepared using CEM I 42.5 R and GGBS. The chemical compositions of the materials are shown in Tab. 1.

Tab. 1: Chemical composition of the used OPC and GGBS (ICP-OES, wt.%)

	LOI	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
OPC	1.90	0.25	0.84	63.70	1.38	2.27	5.25	20.80
GGBS	0.40	0.35	0.43	40.06	6.65	1.04	12.46	36.41
	P_2O_5	SO_3	TiO_2	BaO	SrO	MnO	Cr_2O_3	ZnO
OPC	0.26	2.78	0.28	0.05	0.21	0.06	0.03	0.01
GGBS	<0.01	2.12	0.55	0.10	0.05	0.59	0.10	<0.01

Gibbsite was added to vary the aluminium content of the binder while not affecting the proportions of other element oxides. In alkaline solutions gibbsite can act as a steady $[Al(OH)_4]^-$ source. Due to its low solubility and slow dissolution rate, no significant additional porosity is formed in the early stages of storage experiments. The d_{50} of the particle size distribution of the gibbsite was determined to be 17 µm along with a Blaine area of 2800 cm^2/g. Pilot batch experiments with saturated calcium hydroxide solution, sodium sulfate solution (30 g/L SO_4^{2-}) and gibbsite showed significant ettringite formation within 5 d. Fine quartz aggregate (0/0.5 mm) was used to produce mortar samples. The mixtures examined in this study are shown in Tab. 2.

Tab. 2: Binder mixtures used for external sulfate attack experiments (wt.%)

Binder	36_0	36_2	36_4	65_2	65_4
OPC	64.00	64.00	64.00	35.00	35.00
GGBS	36.00	35.28	34.56	63.70	62.40
Gibbsite	0.00	0.72	1.44	1.30	2.60

For each binder, both hardened cement paste samples ("C") as well as mortar samples ("M") were produced. The water/binder ratio w/b was 0.5 for all samples and the weight ratio of aggregate to binder was 1.175. It was also possible to produce successfully hollow cylinder samples with this material ratio. Flat prisms (10 x 40 x 160 mm), "P", following the German SVA sulfate resistance testing procedure, and hollow cylinders (l = 70 mm, Ø = 30 mm, d = 2.5 mm [4]), "H", were used as sample geometries. For example, the sample designation "36_2_C_P" refers to hardened cement paste flat prisms made of binder 36_2 (Tab. 2). After 28 d storage in saturated calcium hydroxide solution, the samples were transferred to a sodium sulfate solution (30 g/L SO_4^{2-}) at 20 °C. The reference samples remained in the saturated calcium hydroxide solution with all binder compositions being stored separately. Each week, the solutions were renewed and the length of the samples was measured (three samples of each binder and storage solution).

2.2 Analytics

Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) was performed using a Horiba Jobin Yvon Ultima 2 unit. A Micromeritics AutoPore IV was used for mercury intrusion porosimetry after drying the samples at 30 °C and ambient pressure for 72 h in a desiccator. A JEOL JSM-7500F field emission SEM was used for imaging (SE-detection, 1.0 kV, no sputter coating) and EDS analysis (Oxford Instruments X-Max 50 mm^2, 5.0 kV, 120s).

3. Results and discussion

The length changes of the flat prism series 36_0, 36_2 and 36_4 stored in the sodium sulfate solution were recorded until mechanical failure (Figs. 1, 2). The flat prisms in series 65_2 and 65_4 were still intact after 286 d. All hardened cement paste samples

showed a more rapid increase of relative expansion compared to their corresponding mortar samples. This is due to the effect of the aggregate particles, possibly due to the dilution of reactants. Furthermore, it was observed that the storage time until mechanical failure increases with the gibbsite content of the sample series 36_X. Although this could be explained by slight physical changes in the microstructure of the hardened cement paste samples, it remains unclear why the mortar samples 36_4_M_P are affected in a similar way since the effect of the small amount of gibbsite on the physical structure should be very low. This is supported by mercury intrusion measurements (Fig. 3). In fact, the life-time of the flat prisms 36_4_M_P was increased by a factor of three just by adding 0.66 wt.% gibbsite to the solid constituents. During the first 286 d of storage in the sodium sulfate solution, the gibbsite content does not seem to affect the expansion of the 65_X sample series. This is probably due to the inherent sulfate resistance owing to the large amount of GGBS in the binder. However, the later results show a slight acceleration in expansion for samples 65_4 compared to 65_2 which has yet to be confirmed by future measurements. For both hardened cement paste and mortar samples, a pronounced increase in standard deviation of the length measurements in the course of storage, calculated over the parallel samples, was observed to correlate with their mechanical failure 7 to 14 days later. Since the sample microstructure is similar for all flat prism samples when using 0.5 mm as the largest aggregate, a characteristic cracking behaviour was evident in all cases (Fig. 2, shown for a hardened cement paste sample, but also observed for all mortar flat prisms too). While cracking occurs within a narrow time (~7 d) in hardened cement paste prisms, the cracking behaviour of the mortar prisms (aggregate ≤ 0.5 mm) was characteristic in the same way but less rapid. Therefore, the cracking pattern is possibly not reproducible for flat prisms with larger aggregates (e.g., 0/2 mm). As soon as the cracks reach the measurement pins, the length measurements of the prisms are no longer meaningful. For all flat prism samples in this study, it was observed that significant cracking – and thus the loss of meaningful length measurements – occurs 7 to 14 d following the fulfilment of condition (1).

$$\sigma\left(\frac{l_{i,2}-l_{i,1}}{t_2-t_1}\right) > 1\ \mu\text{m/d} \qquad (1)$$

Here σ denotes the standard deviation (calculated over three parallel samples of composition i, largest aggregate ≤ 0.5 mm) of the change in relative length with respect to the change in storage time for storage time steps t_2 and t_1. The time step $t_2 - t_1$ should be ≥ 7 d to provide accurate data. It was, however, not possible to find a similar criterion of the failure for the hollow cylinders since the thin cylinder walls (2.5 mm) require a very fine distribution of structural defects to achieve a typical representative structure for all hollow cylinder samples.

Fig. 1: Relative expansion and standard deviation of $\Delta l/\Delta t$ of flat prism samples during storage in sodium sulfate solution (30 g/L SO_4^{2-}). Mechanical failure during the experiment is indicated by “F”. Criterion $\sigma(\Delta l/\Delta t)$ = 1 µm/m is indicated by a bold horizontal line.

Fig. 2: Characteristic cracking behaviour observed for all flat prisms in this study. Sample 36_2_C_P after 77 d storage in a 30 g/L sulfate solution is shown.

Fig. 3: Pore size distribution for 36_2_M_P and 36_4_M_P after a storage period of 90 d in a 30 g/L sulfate solution (mercury intrusion porosimetry). Two samples were measured for each binder composition.

In another series of experiments, hollow mortar cylinders were mounted in stress cells with a 5 mm tension bar and stored in the sodium sulfate solution, see [4] for details. A similar inhibiting behaviour of the gibbsite content was observed. In this case, the average times until mechanical failure of samples 36_2_M_H and 36_4_M_H were, respectively, about 7 d and 14 d longer than for the samples without gibbsite.

The formation of a distinct ettringite/gypsum zone (Figs. 4, 5) was observed for all samples as described for similar materials in [5]. The sulphur concentration reaches a maximum in this region. The depletion of the ettringite content towards the samples outmost layer due to carbonation was described by reaction front models in the literature [6].

Fig. 4: Thin section of hardened cement paste sample 36_2_C_P after 77 d storage in sodium sulfate solution. The zone of maximum sulphur content is indicated by arrows. Its distance from the external surface is about 300 µm.

Fig. 5: SEM image (SE) of ettringite formation within the ettringite/gypsum layer of hardened cement paste sample 36_2_C_P after 77 d storage in sodium sulfate solution. The arrow indicates small gypsum crystals growing as a secondary phase within this region. The external sample surface is located to the right of the image.

Based on the expansion measurements using flat prisms, a reaction front model has been developed to describe the relationship between the ongoing damage to the sample microstructure and the precision of length measurements (Fig. 6).

1) Δl = 0 Δl = 0 Δl = 0

2) Δl = x Δl = x Δl = x

3) Δl = 2x Δl = 2x Δl = 2x

4) Δl = 3x Δl = 3x Δl = 3x

5) Δl = 3x+a Δl = 3x+b Δl = 3x+c

6) a ≠ b ≠ c Δl = 3x+a Δl = 3x+b Δl = 3x+c

Fig. 6: Cross section of three flat prisms stored in sulfate solution showing schematically crack development and increasing scatter of sample length during external sulfate attack. Reaction fronts penetrate continuously in all samples until cracking occurs after which the sulfate can penetrate cracks, thus leading to a larger scatter in further sample length development.

4. Summary and conclusions

For binder compositions with Portland cement and 36 wt.% GGBS partially replaced by up to 1.44 wt.% (w.r.t. binder), an inverse relationship between gibbsite substitution and expansion during storage in a sodium sulfate solution (30 g/L SO_4^{2-}) was observed. At present, no effect of gibbsite substitution on a binder composition with 65 wt.% GGBS was measured. More results from later stages of the current experiments are needed to asses this binder composition. The inhibitive effect of gibbsite in the binder with 36 wt.% GGBS seems to be more pronounced for flat prisms (long diffusion pathways) than for thin walled hollow cylinder stress cells, possibly indicating a physical and/or geometrical rather than a chemical effect of the gibbsite addition. Further experiments with physically similar but chemically different additives as well as thermodynamic modelling are required to explain the results of this study in detail. A reaction front model has been developed for external sulfate attack on flat prisms with aggregate no larger than 0.5 mm. It describes the relationship between the mechanical failure and the precision of expansion measurements during sulfate storage.

Based on the results, the following suggestions regarding sulfate resistance testing procedures are made:

1) A new variation criterion (Eqn. 1) for assessing the length measurements of flat prisms in the German SVA testing procedure could be used as an additional performance parameter without increasing the costs of the testing program.
2) The resistance to external sulfate attack of a binder mixture could be assessed using a testing procedure where the storage duration is based on sample failure. A length measurement variation criterion could be set as the target value of the testing program and the storage duration needed to achieve this change would be the testing parameter, not vice versa.
3) On testing the sulfate resistance of binders using flat prisms, the aggregate probably should not be larger than 0.5 mm. This enables the formation of characteristic cracking patterns in the samples, thus leading to good precision.

References

[1] Irassar, E.F.; Bonavetti, V.L.; González, M.: *Microstructural Study of Sulfate Attack on Ordinary and Limestone Portland Cements at Ambient Temperature*, Cem. Concr. Res. 33 (2003), pp. 31 – 41.

[2] Lothenbach, B., Bary, B.; Bescop, B.L.; Schmidt, T.; Leterrier N.: *Sulfate ingress in Portland cement*, Cem. Concr. Res. 40 (2010), pp. 1211 – 1225.

[3] Habert, G.; Billard, C.; Rossi, P.; Chen, C.; Roussel, N.: *Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives*, Cem. Concr. Res. 40 (2010), pp. 820 – 826.

[4] Müllauer, W.; Beddoe, R.E.; Heinz, D.: *Sulfate Attack Expansion Mechanisms*, Cem. Concr. Res. 52 (2013), pp. 208 – 215.

[5] Gollop, R.S.; Taylor, H.F.W.: *Microstructural and Microanalytical Studies of Sulfate Attack. I. Ordinary Portland Cement Paste*, Cem. Concr. Res. 22 (1992), pp. 1027 – 1038.

[6] Stroh, J.; Meng, B.; Emmerling, F.: *Monitoring of Sulfate Attack on Hardened Cement Paste Studied by Synchrotron XRD*, Solid State Sciences 48 (2015), pp. 278 – 285.

Contact:

Matthias Wagner, M. Sc. ma.wagner@tum.de
Technical University of Munich
Baumbachstrasse 7

81245 Munich/Germany

Irbe, L., Beddoe, R. E., Hilbig, H., Heinz, D.

Stabilität von C-A-S-H-Phasen beim Säureangriff auf Beton

Einführung

Während eines Säureangriffs auf Betonbauteile, abhängig von der Art der Säure und der Dauer des Angriffs, entsteht im Beton ein pH-Profil in Ausbreitrichtung der Angriffsfront. Als Folge entstehen in dieser Richtung Zonen mit unterschiedlichen Phasen sowie physikalischen Eigenschaften. Dies hat einen erheblichen Einfluss auf die Dauerhaftigkeit des Betons. Der Stabilitätsbereich der festigkeitsbildenden C-A-S-H Phasen bei einem Säureangriff spielt dabei eine entscheidende Rolle, kann jedoch in Untersuchungen mit realen Bindemittelmischungen aufgrund der heterogenen Phasenzusammensetzung, den diffusionsabhängigen Prozessen und dem Porengefüge nur eingeschränkt ermittelt werden.

Beim Säureangriff unterliegt die Nanostruktur von C-A-S-H Veränderungen, in erster Linie durch die Lösung (Auslaugung) von Calcium. Je nach Konzentration der Säure und Eindringtiefe der H^+-Ionen in den Beton stellt sich in der Porenlösung ein pH-Wert ein, der unter dem pH-Wert der Ursprungslösung liegt [1-3]. Der pH-Wert der Porenlösung verändert sich kontinuierlich im korrodierten Material vom Ausgangswert des alkalischen Kernbetons bis zum pH-Wert der Säure an der Betonoberfläche. Das inkongruente Lösungsverhalten der C-S-H-Phasen, z.B. mit Ca/Si ≥ 0,8-0,9, ist aus vielen experimentellen Arbeiten und Modellierungen der Lösungsgleichgewichte bekannt, z. B. [4, 5] und steuert die Umwandlung der Nanostruktur des C-S-H während des Säureangriffs, bis schließlich ein Silicagel entsteht.

Neben reinen C-S-H-Phasen kann Beton auf Grund des Einsatzes aluminiumhaltiger Zementkomponenten und Zusatzstoffen C-A-S-H-Phasen mit höherem Al/Si-Verhältnis enthalten. Es gibt jedoch keine Studien, die das Löslichkeitsverhalten von Aluminium aus C-A-S-H beim Säureangriff systematisch erfassen. Bei der Lösung von Aluminium ist v. a. der Bereich von Interesse, in dem eine Al-Freisetzung und somit seine Verfügbarkeit für weitere Reaktionen stattfindet. Die Löslichkeit von Aluminium aus den C-A-S-H-Phasen und später im daraus entstandenen Aluminosilicagel beeinflusst die Eigenschaften der korrodierten Schicht und damit die Dauerhaftigkeit von Betonbauteilen. Dieser Bereich soll in den nachfolgend beschriebenen Versuchsreihen über ein breites pH-Spektrum eingegrenzt werden. Die Kenntnis der Al-Lösungsgleichgewichte von C-A-S-H ist ebenfalls für die thermodynamische Modellierung von Interesse.

Experimentelle Durchführung

Für die Versuche wurden synthetische Proben mit den Zusammensetzungen C1 (C-A-S-H) und C2 (C-S-H) verwendet (s. Tabelle 1), der Syntheseweg wurde im ibausil-Beitrag [6] näher beschrieben. Ein Al/Si-Verhältnis von 0,05 und ein Ca/Si-Verhältnis von 1,0 wurden als stellvertretend für die C-A-S-H-Phasen in dem Randbeton gewählt. Es wird hier von einer gewissen Vorkorrosion ausgegangen.

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzungen der Ausgangsproben bezogen auf 1g Feststoff (aus ICP-OES-Bestimmung) sowie Gleichgewichts-pH-Werte in den jeweiligen Syntheselösungen.

Ausgangsproben	pH	Ca [mmol/g]	A [mmol/g]l	Si [mmol/g]	K [mmol/g]	Al/Si	Ca/Si
C1 (C-A-S-H)	11,76	6,81	0,34	7,39	--	0,05	0,92
C2 (C-S-H)	11,81	7,33	--	7,65	--	--	0,96

Die Ausgangsproben wurden durch Zugabe von 0,5 M HCl mit Hilfe eines Autotitrators möglichst ins Gleichgewicht mit einer Reihe von pH-Werten zwischen 2 und 11 gebracht. Die Gesamtdauer der Säurebeaufschlagung betrug fünf Stunden pro pH-Wert. Anschließend wurden die Feststoffe von den Lösungen durch Zentrifugieren getrennt und beide analysiert.

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Eluate sowie der festen Produkte erfolgte mit einem ICP-OES[1] Jobin Yvon Ultima 2 der Fa. Horiba. Für die festen Stoffe wurden ^{29}Si-NMR-Spektren mit einem Bruker Avance 300 Spektrometer (Magnetfeldstärke 7.0455 T) im MAS-Modus (Magic Angle Spinning) mit Einzelpulstechnik aufgenommen. Für die Messungen wurden Zirkoniumdioxid-Rotoren mit 7 mm Durchmesser verwendet. Die Rotationsfrequenz betrug 5 kHz bei einer Pulsrate von 45 s.

Ergebnisse und Diskussion

Veränderungen in der Nahordnung (^{29}Si-NMR)

In der Darstellung der ^{29}Si-Spektren kann man den Einfluss des pH-Werts auf die Nanostruktur der C-(A)-S-H-Proben anschaulich verfolgen (Abbildung 1). Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen der C-(A)-S-H-Phasen und des Silicagels in den Spektren befinden sich in der Tabelle 2.

Tabelle 2. Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ in den ^{29}Si-NMR-Spektren in Abbildung 1.

	C-(A)-S-H					Silicagel				
Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Gruppe	Q^1	Q^2(1Al)	Q^2_b	Q^2_p	Q^2_u	Q^2	Q^3(1Al)	Q^3	Q^4(1Al)	Q^4
δ **[ppm]**	-79	-81	-83	-85	-88	-92	-96	-101	-104	-110

Beim Gegenüberstellen der Messergebnisse der Probenreihen C1 und C2 fallen in Bezug auf die Veränderungen der Nahordnung in Abhängigkeit von dem pH-Wert kaum Unterschiede auf. Das Gerüst der Dreierketten im C-(A)-S-H bleibt von pH 11 bis hin zum pH 8 nachweisbar, begleitet von der Verlängerung der mittleren Kettenlänge in Richtung der sauren pH-Werte, sichtbar an der Abnahme der Q^1-Gruppen (Nr. 1).

Bei pH 9 zeichnet sich in den Spektren beiden Proben eine breite Schulter, welche dem Silicagel zuzuordnen ist, zwischen -90 ppm und -100 ppm leicht ab. In der C-A-S-H Probe ist die Schulter mit den bereits vorhandenen Q^2- (Nr. 6), Q^3(1Al)- (Nr. 7)

[1] ICP-OES = Optisches Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma

und Q^3-Gruppen (Nr. 8) etwas deutlicher ausgeprägt. Dagegen in der C-S-H-Probe wird sie nur durch die Q^2-Gruppe (Nr. 6) des Silicagels charakterisiert. Ein klarer Übergang von C-(A)-S-H zu Silicagel kann bei pH 8 ausgemacht werden. Hier erreicht die Polykondensation der Silicaketten im C-(A)-S-H ihr Maximum. Gleichzeitig beobachtet man ein starkes Wachstum der Q^2- Q^3 und Q^4-Gruppen des Silicagels, die durch eine Quervernetzung der Dreierketten entstehen. Ab dem pH 7 bis hin zu pH 2 ist in den Proben nur Silicagel zu finden.

Abbildung 1. ^{29}Si-NMR-Spektren von den Lagerungsversuchen an den Proben C1 und C2 im pH-Bereich 2 bis 11, Ref: unbehandelte Referenzprobe. Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen befindet sich in Tabelle 2.

Die experimentellen Ergebnisse der ^{29}Si-NMR zeigen, dass die Zersetzung der C-(A)-S-H-Struktur in mehreren Abfolgen abläuft. Eine ähnliche Feststellung wurde bereits in den Arbeiten von z. B. Gutberlet et al. [3] oder Sevelsted und Skibsted [7] gemacht, allerdings wurde in [7] ohne den Bezug zum vorliegenden pH-Wert im untersuchten System gearbeitet, wogegen die Untersuchungen in [3] nicht an reinen C-S-H-Phasen und nur im Bereich der pH-Werte 2 bis 4 erfolgten.

Bei der Zersetzung aluminiumhaltiger C-S-H-Phasen belegen sowohl Sevelsted und Skibsted [7], als auch Gutberlet et al. [3] den Einbau von Aluminium in das Silicagel. In der vorliegenden Arbeit liegen die Feststoffe im pH-Bereich zwischen 7 und 2 ausschließlich als Silicagel vor, wobei das Aluminium erst ab pH 3 in Lösung geht (s.u.). Da im pH-Bereich von pH 7 bis pH 4 in den festen Produkten keine weiteren aluminiumhaltigen Phasen nachgewiesen wurden[2], kann man davon ausgehen, dass das Aluminium aus C-A-S-H vollständig im Silicagel eingebaut wurde.

[2] Nachweis erfolgte mittels XRD und TGA, hier nicht gezeigt.

Das Löslichkeitsverhalten (ICP-OES)

In der Abbildung 2 sind die Konzentrationen von Si, Ca und Al in den Filtraten als Wiederfindungswerte angegeben. Allgemein lässt sich ein sehr ähnlicher Verlauf der Si- und Ca-Löslichkeitskurven beider Proben feststellen.

Abbildung 2. Wiederfindungswerte in Lösungen nach den Lagerungsversuchen in HCl, bezogen auf die Masse der Ausgangsprobe. Die Werte auf der gestrichelten Linie (Max) zeigen die maximal möglichen Wiederfindungswerte in der jeweiligen Probe. Mit Pfeilen sind Phasen in den Proben in den jeweiligen pH-Bereichen markiert, die mittels ^{29}Si-NMR identifiziert wurden.

Erwartungsgemäß zeigen die Ergebnisse ein inkongruentes Lösungsverhalten im gesamten pH-Bereich. Bereits bei einem pH-Wert von 11, also leicht unter den Gleichgewichts-pH-Werten der Syntheselösungen, ist beim Betrachten der Ca-Wiederfindung eine leichte Decalcifizierung der C-(A)-S-H-Phasen festzustellen, gespiegelt in den ^{29}Si-NMR-Spektren. Zwischen dem pH 9 und 8 ist ein dramatischer Ca-Verlust zu verzeichnen, währenddessen kaum Aluminium freigesetzt wird. In den Feststoffen bei pH-Werten ≤ 7 ergibt sich ein fast konstantes Ca/Si-Verhältnis von ca. 0,1. Bei pH 2 bleibt ein kleiner Prozentsatz des ursprünglichen Calciumgehalts im C-(A)-S-H (unter 10%) als Ladungskompensation im Silicagel gebunden.

Der pH-Wert von 7 markiert die Grenze, ab der alle C-(A)-S-H-Phasen zu 100% zersetzt sind (Abbildung 1). Allerdings zeigt weder die Silicium- noch Aluminiumlöslichkeitskurve an diesem Punkt einen äquivalenten Sprung. Aluminium bleibt bis zu pH 4 im Feststoff gebunden und löst sich erst ab dem pH 3 aus dem Silicagel heraus (Abbildung 2). Bei pH 2 gehen ca. 75% des im Silicagel gebundenen Aluminiums in Lösung. Die Löslichkeit von Silicium steigt stetig in Richtung saurer pH-Werte unabhängig von der Koordination der Siliciumatome an. Die maximale Auslaugung (7- 9% bezogen auf die Referenzen) wird bei pH 2 erreicht.

Zusammenfassung und Fazit

Die Lagerungsversuche zur Simulation des Säureangriffs auf C-(A)-S-H im pH-Bereich 11 bis 2 ergaben folgende Ergebnisse:

- C-S-H- und C-A-S-H-Proben zeigen über die gesamte pH-Reihe ein vergleichsweise ähnliches Beständigkeitsverhalten. Daraus folgend scheint das Aluminium - Al/Si-Verhältnis von 0,05 - bei einem Säureangriff die Stabilität der C-S-H-Ketten und des daraus entstehenden Aluminosilicagels nicht zu beeinflussen.

- Im oberen Drittel der pH-Reihe (pH 11 bis 9) polykondensieren die Silicaketten im C-(A)-S-H infolge der Decalcifizierung, was eine Erhöhung der mittleren Kettenlänge nach sich zieht.
- Ab pH-Werten unter 9 beginnt die Zersetzung der C-(A)-S-H-Phasen, die sich durch die Bildung des Silicagels manifestiert. Der pH-Wert 8 markiert den Übergang von C-(A)-S-H-Phasen zu Silicagel und eine fortschreitende Quervernetzung der Dreierketten.
- Eine komplette Zersetzung von C-(A)-S-H zu Silicagel ist ab pH-Werten unter 7 feststellbar. Hier geht Calcium zu > 90% in Lösung, der Rest ist als Ladungskompensator im Silicagel eingebaut.
- Im pH-Bereich 7 bis 4 ist das gesamte ursprüngliche Aluminium noch im Silicagel gebunden und steht somit als Reaktionspartner nicht zur Verfügung.
- Die Auslaugung von Aluminium aus Silicagel ist erst ab dem pH 3 nachweisbar. Nach der Lagerung bei pH 2 bleiben ca. 25 % des Aluminiums im Silicagel gebunden.

Literatur

1. Beddoe, R.E. and H.W. Dorner, *Modelling acid attack on concrete: Part I. The essential mechanisms.* Cement and Concrete Research, 2005. **35**(12): p. 2333-2339.
2. Beddoe, R.E., *Modelling acid attack on concrete: Part II. A computer model.* Cement and Concrete Research, 2016. **88**: p. 20-35.
3. Gutberlet, T., H. Hilbig, and R.E. Beddoe, *Acid attack on hydrated cement — Effect of mineral acids on the degradation process.* Cement and Concrete Research, 2015. **74**(0): p. 35-43.
4. Trapote-Barreira, A., J. Cama, and J.M. Soler, *Dissolution kinetics of C–S–H gel: Flow-through experiments.* Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 2014. **70-71**: p. 17-31.
5. Sugiyama, D. and T. Fujita, *A thermodynamic model of dissolution and precipitation of calcium silicate hydrates.* Cement and Concrete Research, 2006. **36**(2): p. 227-237.
6. Heinz, D. and L. Irbe, *Stabilität von C-A-S-H-Phasen beim Sulfatangriff auf Beton*, in *20. Internationale Baustofftagung in Weimar, Ibausil* 2018.
7. Sevelsted, T.F. and J. Skibsted, *Carbonation of C–S–H and C–A–S–H samples studied by 13C, 27Al and 29Si MAS NMR spectroscopy.* Cement and Concrete Research, 2015. **71**: p. 56-65.

Ansprechpartner:

Linda Irbe, M.Sc. linda.irbe@tum.de
Technische Universität München
Baumbachstraße 7
81245 München

Van der Wegen, G., Lichtmann, M., Polder, R.

Beton mit hohem Chlorideindringwiderstand

1. Einleitung

In der aktuellen Fassung der Betonnorm EN 206 [1] wird ein deskriptives Konzept für die Dauerhaftigkeit des Betons verwendet, wobei der Nachweis der Dauerhaftigkeit über die Einhaltung der Grenzwerte des Regelwerks bezüglich Betoneigenschaften und Betonzusammensetzung geführt wird. Dabei wird aber der Einfluss der jeweiligen Zementart oder des Betonzusatzstoffs nicht ausreichend berücksichtigt. Die Weiterentwicklung der zukünftigen europäischen Betonnorm EN 206 sieht unter anderem den Einsatz leistungsbezogener Entwurfsverfahren (Performancekonzept) für Beton vor, bei dem dies und auch die zeitliche Entwicklung von Einwirkungen und Widerständen besser berücksichtigt werden. Der Widerstand des Betons gegen das Eindringen von Chloridionen ist dabei eine der wichtigsten Eigenschaften des Betons mit hoher Relevanz für die Dauerhaftigkeit. Die Auswahl der Betonausgangsstoffe und die Festlegung der Betonzusammensetzung beeinflussen den Chlorideindringwiderstand von Beton wesentlich. Eine der betontechnologischen Maßnahmen zur Erhöhung des Chlorideindringwiderstands von Beton ist der Einsatz von Flugasche und Hüttensandmehl als Bestandteil des Bindemittels oder als Betonzusatzstoff. In den Niederlanden liegen bereits langjährige Erfahrungen mit dem Einsatz von Betonen mit hohem Chlorideindringwiderstand und Prüfergebnisse vor, die eine Bewertung bezüglich der Abhängigkeit von der Betonzusammensetzung als auch vom Alter des Betons zulassen.

2. Einfluss von Flugasche und Hüttensandmehl auf den Chlorideindringwiderstand von Beton

Die Chlorideinwirkung gehört zu den häufigsten Schadensursachen bei Betonbauwerken. Grundsätzlich wird der erforderliche Chlorideindringwiderstand des Betons durch die Erhöhung der Betondichtigkeit erreicht. Chlorid dringt in Beton vor allem durch die Kapillarporen ein. Unterbrechung und Minimierung des Porenraums ist der Schlüssel zum Erreichen des hohen Chlorideindringwiderstands von Beton.
Bekannterweise bietet Flugasche einen eigenen Beitrag zur Verbesserung wesentlicher Festbetoneigenschaften: die puzzolanische Reaktion, bei der amorphes Siliziumoxid und Aluminiumoxid aus der Flugasche mit Calciumhydroxid aus der Hydratation des Zements zu festigkeitsbildenden CalciumSilikatHydrat-Phasen (CSH) und Calcium-Aluminat-Hydrat-Phasen (CAH) reagieren. Durch diese zusätzlich gebildeten Phasen wird ein positiver Beitrag zur Dauerhaftigkeit des Betons geleistet. Die im Vergleich zum Portlandzement verzögerte Reaktion führt zum Wachstum der CSH-Phasen in die

Freiräume des Betongefüges. Es kommt zur chemischen Nachverdichtung und Reduzierung der Kapillarporen. Durch die Verwendung von Flugasche kommt es im Vergleich zu reinen Portlandzementbetonen zu einer tendenziellen Verschiebung der Porenverteilung in Richtung feinerer Poren [2]. Dank der latent-hydraulischen Reaktion leistet Hüttensandmehl einen ähnlichen Beitrag zur Dauerhaftigkeit von Beton [3].

3. Einfluss des W/B-Werts auf den Chlorideindringwiderstand von Beton

In den Niederlanden wurden Untersuchungen bezüglich des Chloridmigrationskoeffizients (Rapid Chlorid Migration-coefficient – RCM-Wert) an mehr als 150 unterschiedlichen Betonmischungen durchgeführt [4]. Der Wasser/Bindemittel-Wert (W/B-Wert) lag zwischen 0,35 und 0,65, der Bindemittelgehalt zwischen 280 und 450 kg/m^3, der Flugaschegehalt (FA) zwischen 0 und 30 M.-% und der Hüttensandmehlgehalt (HSM) zwischen 35 und 76 M.-%. Es wurden folgende Zemente eingesetzt: CEM I 32,5 R bis 52,5 R, CEM III/A 52,5 N, CEM III/B 42,5 N und CEM V/A 42,5 N. Das Prüfalter variierte zwischen 28 Tagen und 3 Jahren. Die Bewertung der Prüfergebnisse zeigte, dass ein linearer Zusammenhang zwischen dem Chloridmigrationskoeffizient von Beton im Alter von 28 Tagen und dem W/B-Wert besteht (Abb. 1). Vergleichbare Ergebnisse wurden in [5] dargestellt.

Der RCM-Wert von Beton mit CEM I-Zement zeigt eine sehr starke Abhängigkeit vom W/B-Wert und liegt deutlich höher als der von Beton mit CEM III-Zement. Der RCM-Wert von Flugaschebeton ist weniger abhängig vom W/B-Wert als der RCM-Wert von Beton mit CEM I-Zement. Bereits ab einem W/B-Wert von ca. 0,45 ist der RCM-Wert von Flugaschebeton niedriger als von Beton mit CEM I-Zement.

Abb.1: RCM-Wert im Alter 28 Tagen in Abhängigkeit vom W/B-Wert

4. Langfristige Untersuchungen von Beton mit Flugasche und Hüttensandmehl
4.1 Hüttensandmehl

Im Folgenden wird über die Ergebnisse von zwei Untersuchungsreihen aus den Niederlanden bezüglich des Einflusses von Hüttensandmehl auf den Chlorideindringwiderstand (RCM-Wert) berichtet. Eine erste Untersuchungsreihe wurde an Mörtelproben (W/B = 0,50) unter Verwendung von CEM I-Zement und CEM III/B-Zement im Alter zwischen einem und 28 Tagen durchgeführt [6]. Abweichend von der NT Build 492 Vorschrift wurden die Testzeiten wegen des jüngeren Alters von Proben verkürzt. Die Proben wurden in einer Kalklösung gelagert und nicht im Vakuum gesättigt. Andere Ergebnisse stammen aus früheren Arbeiten der niederländischen Organisation für angewandte wissenschaftliche Forschung (TNO) an Betonproben (W/B = 0,45) im Alter zwischen 28 Tagen und 3 Jahren [7]. Die Testdauer entsprach der NT Build 492 Vorschrift.
Abb. 2 zeigt deutlich, dass die Prüfergebnisse von Proben mit CEM III/B-Zement bis zum Alter von 7 Tagen einen höheren Chloridmigrationskoeffizient als bei Proben mit mit CEM I-Zement aufweisen. Im Alter von 7 Tagen ist der Chloridmigrationskoeffizient bei Proben mit einem CEM III/B-Zement vergleichbar mit dem Chloridmigrationskoeffizient bei Proben mit einem CEM I-Zement. Nach 28 Tagen ist der Chloridmigrationskoeffizient bei Proben mit einem CEM III/B-Zement bereits wesentlich niedriger als der Chloridmigrationskoeffizient bei Proben mit einem CEM I-Zement. Auch im Alter bis zu drei Jahren nimmt er stetig ab. Aus der Steigung der Kurve wurde der Altersexponent im Alter bis 28 Tagen (Mörtel) von 0,62 bei Proben mit einem CEM I-Zement und 1,5 bei Proben mit einem CEM III/B-Zement und im Alter von 28 Tagen bis drei Jahren (Beton) entsprechend von 0,19 und 0,37 ermittelt.

Abb.2: RCM-Werte und Kurvensteigung zwischen einem Tag und drei Jahren

Abb. 2 bestätigt bekannte Unterschiede bei dem Aufbau des Betongefüges über die Zeit bei Verwendung von CEM I-Zement und CEM III-Zement, welche durch die latent-hydraulische Reaktion von Hüttensandmehl im CEM III-Zement bedingt werden.

4.2 Flugasche

SGS INTRON hat im Auftrag der Vliegasunie – eines niederländischen Flugasche-herstellers - ein über fünf Jahre angesetztes Forschungsvorhaben zur Ermittlung von Altersexponenten flugaschehaltiger Betone durchgeführt [8]. Es wurden drei niederländische Flugaschen (FA1, FA2, FA3) mit drei Zementen CEM I 52,5 N (Z1, Z2, Z3) als Bindemittel im Beton eingesetzt. Der Referenzbeton wurde mit einem Zement CEM III/B 42,5 N (Zref) als Bindemittel hergestellt. Der Bindemittelgehalt betrug jeweils 360 kg/m^3; bei den Bindemitteln mit Flugasche und Zement lag der Flugaschegehalt bei 120 kg/m^3 und der Gehalt an CEM I 52,5 N bei 240 kg/m^3. Der W/B-Wert betrug jeweils 0,45. Als Gesteinskörnung wurde niederländischer Flusssand und -kies (0/16 mm) verwendet.

Der Chloridmigrationkoeffizient in Abhängigkeit vom Betonalter ist in Abb. 3 dargestellt. Der Referenzbeton mit dem Zement CEM III/B wies nach 28 Tagen mit $2 \cdot 10^{-12}$ m^2/s einen niedrigeren Chloridmigrationskoeffizient als der flugaschehaltig Betone mit $20 \cdot 10^{-12}$ m^2/s. Bereits nach 1½ Jahren wiesen flugaschehaltige Betone einen gleichen Chloridmigrationkoeffizient wie der Referenzbeton auf. Im Alter von drei Jahren ist der Chloridmigrationkoeffizient flugaschehaltiger Betone um das Zweifache niedriger als der vom Referenzbeton. Im Alter von fünf Jahren wurde keine signifikanten Veränderungen im Vergleich zu den Ergebnissen nach drei Jahren festgestellt.

Abb.3: Chloridmigrationkoeffizient in Abhängigkeit vom Betonalter

Die Altersexponenten der flugaschehaltigen Betone betrugen nach 5 Jahren 0,8 bis 0,9 und bestätigen die hohe Werten erwähnt in [4].

In dem Forschungsvorhaben wurde zusätzlich die Korrelation zwischen dem Schnellverfahren (NT Build 492; D_{nssm}) und dem Diffusionsverfahren (EN 12390-11; D_{nss}) bei der Bestimmung des Chloriddiffusionskoeffizienten an Beton im Alter von drei Jahren überprüft. Die Prüfergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt und weisen auf eine gute Korrelation zwischen beiden Prüfverfahren hin.

Tab.1: Vergleich Diffusions- und Schnellverfahren. Betonalter drei Jahre

Beton	Zement	Flugasche	D_{nssm} [10^{-12} m^2/s]	D_{nss} [10^{-12} m^2/s]
0	CEM III/B 42,5 N - Zref	-	0,91 +/- 0,11	0,71 +/- 0,17
1	CEM I 52,5 N - Z1	FA1	0,51 +/- 0,17	0,66 +/- 0,08

5. Erfahrungen aus der Praxis

5.1 Hüttensandmehl

Untersuchungen hinsichtlich des Chloridtransports wurden Anfang der 2000er Jahre an Betonkonstruktionen, die unter Verwendung von CEM III/B-Zement und in Meerwasserumgebung errichtet wurden, durchgeführt [9]. Sechs Betonkonstruktionen im Alter zwischen 16 und 40 Jahren wurden untersucht und beprobt (Bohrkerne).

Abb.4: Das Tidesperrwerk im Haringvlietdam (Baujahr 1970) ist eines der sechs untersuchten Betonbauwerke

Nur eine Betonkonstruktion wies Korrosion auf. Diese wurde durch unzureichende Betondeckung verursacht. Die Carbonatisierungstiefe war sehr niedrig, und lag überwiegend bei 2 mm (nur gelegentlich bei 5 mm). Alle Betonkonstruktionen wiesen eine beträchtliche Chlorideindringung bei relativ großer Streuung innerhalb einzelner Testbereiche auf. Es stellte sich heraus, dass der Chloridgehalt an der Betonoberfläche bis zu 7 m über dem Meeresspiegel ungefähr 3% bezogen auf den Zementgehalt beträgt; über 7 m Höhe hängt er stark davon ab, ob die Betonoberfläche Regen ausgesetzt war: In geschützten Zonen konnte der Wert bis zu 5% betragen. In Bereichen, die Regen ausgesetzt waren, lag der Chloridgehalt überwiegend unter 1%. Alle ermittelten Diffusionskoeffizienten waren sehr niedrig und lagen im Bereich zwischen 0,1 und $0{,}3 \cdot 10^{-12}$ m²/s. An 16 Jahre in der Nordsee unter Wasser gelagerten Probekörpern [10] wurde ein Altersexponent des Diffusionskoeffizienten von etwa 0,48 ermittelt. Dieser Wert stimmt überein mit dem in der Literatur angegebenen Wert von 0,45 für Beton mit CEM III/B-Zement [5].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Beton, der mit einem Zement mit einem hohen Anteil an Hüttensandmehl hergestellt wurde und damit einem modernen CEM III/B entspricht, in den zwischen 1960 und 1985 gebauten Betonkonstruktionen einen hohe Widerstand gegen Chlorideindringung aufweist. Dieser Beton hat einen moderaten Alterungsexponenten von etwa 0,5. Der Chloridgehalt an den Betonoberflächen in den Wasserwechsel- und Sprühzonen ähnelt den Werten, die in der Literatur für die mit Portlandzement hergestellten Betone zu finden sind [4]. In der atmosphärischen Zone (an der Luft) hängt er von der Höhe über dem Meeresspiegel und von der Auswaschung durch Regen ab.

5.2 Flugasche

Die Ergebnisse aus der Praxis bezüglich der Dauerhaftigkeit von Beton mit Flugasche wurden im Bericht CUR-Bericht 2000-2 [11] zusammengestellt. Unter anderem wurde dort über die Untersuchungsergebnisse zum Chlorideindringwiderstand an 14 Jahre altem Beton eine Autobahn berichtet. Der Straßendeckenbeton wurde mit 350 kg/m³ Portlandflugaschzement (CEM II/B-V 32,5 R) hergestellt. Der W/B-Wert lag bei 0,42. Der Frischbeton wies einen Luftporengehalt von ca. 4 Vol.-% auf. Die Betondruckfestigkeit nach 28 Tagen betrug 48 N/mm² und nach 14 Jahren 83 N/mm².

Die Autobahn wurde im Winter witterungsbedingt mit Salz bestreut. Das gemessene Eindringsprofil von Chlorid nach 14 Jahren ist Abb. 5 zu entnehmen.

Der Chloridgehalt in der Tiefe von 1 mm ist wegen der Carbonatisierung reduziert und wurde nicht bei der Ermittlung des Chloridprofils berücksichtigt. Der aus diesem Chloridprofil errechnete Chloriddiffusionskoeffizient von $0{,}08 \cdot 10^{-12}$ m²/s korreliert sehr gut mit dem in der Praxis [8] ermittelten Wert (Abb. 3).

Cl-Gehalt (%m/m)

Tiefenlage (mm)

Abb.5: Chloridprofil des Straßendeckenbetons einer Autobahn nach 14 Jahren Tausalzbeaufschlagung

6. Zusammenfassung

In den Niederlanden liegen bereits langjährige Erfahrungen mit der Bewertung und dem Einsatz von speziellen Betonen mit hohem Chlorideindringwiderstand vor.
Es wurde bestätigt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen dem Chloridmigrations-koeffizient von Beton im Alter von 28 Tagen und dem W/B-Wert besteht. Die Abhängig-keit des Chloridmigrationskoeffizientes von dem W/B–Wert wird dabei stark von der Bindemittelart beeinflusst.

Langfristige Untersuchungen des Chlorideindringwiderstands von Beton mit Flugasche und Hüttensandmehl haben gezeigt, dass aufgrund der puzzolanischen Reaktion von Flugasche und der latent-hydraulische Reaktion von Hüttensandmehl mit zunehmen-dem Alter eine spürbare Verbesserung des Chlorideindringwiderstands stattfindet. Bereits im Alter von 28 Tagen ist Chloridmigrationskoeffizient von Beton mit Hütten-sandmehl niedriger als bei Betonen mit reinem Portlandzement oder bei Betonen mit Flugasche.
Im Alter von drei Jahren ist der Chloridmigrationkoeffizient flugaschehaltiger Betone um zweifache niedriger als der von Beton mit Hüttensandmehl. Im Alter von fünf Jahren wurde keine signifikante Veränderung im Vergleich zu den Ergebnissen nach drei Jahren festgestellt.

Die Erfahrungen aus der Praxis bestätigen einen hohen Chlorideindringwiderstand von Betonen mit Flugasche und Hüttensandmehl. Die in der Praxis ermittelten Chloriddiffusionskoeffizienten weisen eine hohe Korrelation mit den errechneten oder im Labormaßstab ermittelten Chloriddiffusionskoeffizienten auf.

Literatur

[1] EN 206:2013 „Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität“

[2] Schießl, P; Wiens, U.: Beton mit Steinkohlenflugasche - leistungsfähiger, dauerhafter und widerstandsfähiger Baustoff. VGB/BVK-Konferenz "Flugasche in Beton", Dezember 1998

[3] Bijen, J.: Blast Furnace Slag Cement for Durable Marine Structures. VNC/Beton-prisma, 1996

[4] Duurzaamheid van constructief beton met betrekking tot chloride-geinitieerde wapeningscorrosie. CUR Leidraad 1, 2009

[5] Gehlen, C.: Probabilistische Lebensdauerbemessung von Stahlbetonbauwerken. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, H. 510, Beuth-Verlag, Berlin 2000

[6] Caballero, J., Polder, R.B., Leegwater, G.A., Fraaij, A.: Chloride penetration into cementitious mortar at early age. HERON, 57 (3), 185-196, 2012

[7] Polder, R., Andrade, C., Elsener, B., Vennesland. Ø., Gulikers, J., Weidert, R., Raupach, M.: Draft RILEM Technical Recommendation Test methods for on site measurement of resistivity of concrete. Materials and Structures, Vol. 33, 603-611, 2000

[8] Boutz, M., Bruins Slot, B., Van der Wegen, G.: Weerstand tegen chloride-indringing van poederkoolvliegasbeton. Meetresultaten t/m 5 jaar‘. SGS INTRON rapport A849440/R20180043, 2018

[9] Polder, R.B., Rooij, M.R. de: Durability of marine concrete structures – field investigations and modelling. HERON, Vol. 50 (3), 133-143, 2005

[10] Polder, R.B., Larbi, J.A.: Investigation of Concrete Exposed to North Sea Water submersion for 16 Years. HERON, vol. 40, no.1, 31-56, 1995

[11] Duurzaamheid van beton met poederkoolvliegas in de praktijk. CUR-rapport 2000-2, 2000

Proske, T.; Steiner, S.; Graubner, C.-A.

Diffusion of CO_2 and water vapor in clinker-reduced concretes

1. Introduction

The production of Portland cement clinker is associated with high environmental impacts. Therefore, the development of clinker-reduced cements and concretes is an aim of current research [1]. Substitution of Portland cement clinker by limestone is a promising way to decrease the environmental impact of concrete. However, higher limestone contents can affect the durability of concrete negatively, especially the carbonation resistance [2]. This is mainly due to the lower amount of phases such as portlandite, C-S-H phases and ettringite. These phases are responsible for pH buffering, thus they are able to bind CO_2 and occur during hydration. On the other hand, a reduction of the water/cement-ratio can increase the resistance of concrete against the diffusion of CO_2 and therefore improve the carbonation resistance. However, the knowledge about the diffusion behavior and carbonation of concretes with high amounts of limestone is rather limited. In order to optimize the mix design and accurate performance prediction of eco-friendly concretes, further research in the field of gas diffusion is necessary.

This study presents investigations on concretes made of cements with different limestone contents and water/cement ratios (w/c-ratios). Water vapor and CO_2 diffusion coefficient, compressive strength and carbonation depth of these concretes were determined and evaluated.

2. Carbonation of clinker-reduced concrete and diffusion of CO_2

During hydration of the portland cement clinker, calcium hydroxide minerals (portlandite) are formed. Among other alkali-hydroxides, $Ca(OH)_2$ is partially dissolved in the pore solution. This results in a high basicity of the pore solution, which is responsible for the formation of a passivation layer on the steel reinforcement and therefore hinders progressive steel corrosion. While the construction component is progressively aging the CO_2 as a part of the ambient air diffuse in the concrete. CO_2 solutes in the pore solution and reacts with the dissolved Ca^{2+} cations and other alkalis under formation of carbonates (e. g. $CaCO_3$). The complete carbonation of $Ca(OH)_2$ is connected to a decrease in pH of the pore solution below 9.5. In this rage, the passivation of steel is not guaranteed anymore. Besides portlandite other hydration products, such as C-S-H and ettringite can potentially carbonate as well [3].

Compared to conventional concretes made of Portland cement clinker, the amount of calcium hydroxide decreases while replacing the cement clinker by other supplementary materials. Using limestone, the amount of calcium hydroxide and most of the other hydrate phases decreases approximately linearly with the decrease of cement clinker. To ensure a similar carbonation behavior in concrete and therefore an equal carbonation depth x_c (surface zone in which the pH is below 9.5), the clinker-reduced concrete should show a higher resistance against diffusion of CO_2 (see **Fig. 1**).

Based on Fick´s law for a diffusion controlled process (Carbonation) [5]

$$x_c = \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta CO_2 \cdot D_{CO_2}}{a} \cdot \sqrt{t}}$$

Gradient of CO_2 concentration

Diffusion coefficient *D* for CO_2

Square root of time *t* for diffusion controlled processes

Amount of bindable CO_2 (e. g. reaction with $Ca(OH)_2$, C-S-H)

Prediction model (Papadakis) [4]:

for 100% hydration

$$x_c = \sqrt{\frac{2 \cdot [CO_2]^0 \cdot D_{CO_2}}{[Ca(OH)_2]^0 + 3 \cdot [CSH]^0} \cdot \sqrt{t}}$$

$[CO_2]^0$ molar CO_2 concentration of air

$[Ca(OH)_2]^0$ molar proportions of $Ca(OH)_2$

$[CSH]^0$ molar proportions of C-S-H

Fig. 1: Relation between CO_2-diffusion coefficient D_{CO2} and carbonation depth x_c

Most approaches for prediction of the carbonation depth x_c (e.g. [4], [5], [6]) were developed for conventional concretes and concrete technology. Accordingly, these models can be used only to a limited extent for the prediction of the carbonation depth for concretes made of clinker-reduced cements and high limestone contents. The recently developed approach for prediction of the carbonation depth in such concretes [2], [7] considers the CO_2-diffusion indirectly based on the measured water vapor diffusion.

Gas diffusion through fully carbonated paste and concrete from conventional Portland cement was investigated by only a few researchers by taking into account the time required for the carbonation of the samples (see e. g. [8], [9]). The diffusion of CO_2 and O_2 in clinker-reduced mortars, in which 15 mass-% of the portland cement clinker was replaced by limestone powder, microsilica and portlandite powder, was recently investigated in [10]. A significant increase of CO_2 and O_2 diffusion was observed, when using cement blended with limestone compared to the reference mortar (Portland cement). Mortars made of cement blended with microsilica or portlandite powder show significantly increased CO_2 and O_2 diffusion as well. Studies on H_2O diffusion of different clinker-reduced concretes showed a decrease in diffusion resistance when limestone and fly ash were used as clinker substitutes [2],[7].

3. Test set-up for CO_2 diffusion measurements

To evaluate the resistance of concrete against CO_2 diffusion, an experimental set-up for diffusion measurements was developed, principally based on [8]. The test device consists of a Plexiglas cylinder and a CO_2 sensor, which is placed inside the measuring cell (see **Fig. 2** left). The top of the measuring cell is sealed with the disc-shaped sample in order to ensure directional diffusion through the sample. The cell is then placed in a climate chamber with controlled humidity, temperature and CO_2 concentration. While the CO_2 concentration of the ambient air in the climate chamber is kept at a constant level, the development of the CO_2 concentration in the measuring cell, which depends on the material parameters of the sample, is continuously recorded. **Fig. 2** (right) shows schematically a measured time-dependent development of the CO_2 concentration in the measuring cell for different mixtures during a diffusion test (the ambient CO_2 concentration was set to approx. 100 vol.-%). Based on the CO_2 gradient of the curves, the diffusion coefficient D_{CO2} for the concretes can be calculated using the Fick´s law.

Experimental set-up:

CO_2

Sample (fully carbonated)

Plexiglas

CO_2-Sensor

Regulator for 65% R.H.

d_s V_c A_s

Evaluation:
Calculating of the diffusion coefficient D_{CO2} based on Fick's law of diffusion

CO_2 Concentration $c_k(t)$ [%]

Time t

$$-D_{CO2} = \frac{V_c \cdot d_s}{A_s} \cdot \frac{1}{t} \cdot ln \frac{c_k(t) - cL}{-c_L}$$

Geometry of sample and volume of cell

CO_2 concentration inside ($c_k(t)$) and outside the cell (cL)

applied CO_2 concentration outside the cell (cL)

Fig. 2: Experimental set-up for CO_2 diffusion test (left) and development of the CO_2 concentration in the measuring cell during the diffusion test (right)

4. Experimental program

Various concretes with w/c-ratios of 0.30 to 0.75 and cement paste volume of 420 l/m^2 were analyzed. The cement (*c*) is composed of an ordinary portland cement CEM I 52.5 R blended with various amounts of ground limestone (LL, $CaCO_3$ > 98 wt.%). The limestone content of the cement varies from 0 to 60 wt.-% and the maximum aggregate diameter of the tested mixtures is 8 mm. The resulting water-clinker (CEM I) ratios (w/cl-ratios) are shown in **Tab. 1**.

Tab. 1: Water-cement (w/c) and water-clinker (w/cl) ratios of the tested mixtures

w/c	**0.75**	**0.60**	**0.50**	**0.40**	**0.30**
Limestone content [%]	***w/cl* (CEM I)**				
0	0.75	0.60	0.50		
20		0.75	0.63		
40			0.83	0.67	0.50
50				0.80	
60				1.00	0.75

The compressive strength of the concretes was measured according to DIN EN 196-1 after water curing of 28 days.

The carbonation depth x_c was analyzed on prisms (40 x 40 x 160 mm^3) using Phenolphthalein as an indicator for defined pH-values (changeover to colorless at approx. pH < 9.5). The samples were prepared according to DIN EN 196-1, cured in water for 28 days, and afterward stored in 65% RH and 20 °C for 7 days. Subsequently, the samples were carbonated at 2 vol.-% CO_2, 65% RH and 20 °C. The carbonation depth x_c was measured after 7, 14, 21, 28, 70, 90, 112 and 140 days. The pore system was analyzed using mercury intrusion porosimetry as well as gas pycnometry.

The diffusion measurements were carried out on discs with a thickness of 15 mm and a diameter of 87 mm, which were sawn from concrete cylinders. In order to avoid CO_2 binding due to a carbonation reaction during the diffusion test, four discs per mixture were completely carbonated at a concentration of 2 vol.-% CO_2 and then tested (water vapor and CO_2 diffusion). The CO_2-diffusion measurement was performed at a constant CO_2 concentration of 20 vol.-%, a temperature of 20 °C and 65% RH. A constant relative humidity inside the measuring cell of approx. 65% was provided by a saturated salt solution (NH_4NO_3). The relative humidity in the climatic chamber and the measuring cell were kept at the same level to prevent a water vapor gradient during the diffusion test.

The H_2O-diffusion measurements were conducted in accordance to DIN EN 12086 [11]. After reaching the mass equilibrium, the discs were installed in the cell. The measurements were carried out at 20°C, 65% RH and a CO_2 concentration of approx. 400 ppm. Within the cell a relative humidity of approx. 0% RH was regulated using calcium chloride. The mass of the cell was measured every 7 days over a period of 84 days.

5. Results and discussion

The relationship between compressive strength after 28 days and normalized carbonation depth x_c for samples carbonated at 2 vol.-% CO_2 is shown in **Fig. 3**. As expected, the carbonation depth decreases with an increasing compressive strength. However, for a higher limestone content, a higher compressive strength is necessary to achieve similar x_c.

Fig. 3: Normalized carbonation depth x_c at 2 vol.-% CO_2 vs. compressive strength

The normalized carbonation depth x_c shows an almost linear relationship with increasing w/cl-values (see **Fig. 4**). This behaviour suggests that concretes with a high limestone content, and thus smaller amounts of carbonatable constituents, must have a higher resistance against the diffusion of CO_2.

Fig. 4: Normalized carbonation depth x_c at 2 vol.-% CO_2 versus water-clinker ratio

The determined CO_2 diffusion coefficients D_{CO2} in relation to the respective compressive strengths are shown in **Fig. 5**. A good correlation between compressive strength and the diffusion coefficient D_{CO2} is discernible, whereby the diffusion coefficient decreases with increasing compressive strength.

Fig. 5: Diffusion coefficient D_{CO2} versus compressive strength

As expected, the CO_2 diffusion through the concrete increases with a higher w/cl-value of the respective mixture (see **Fig.6**)

The determined CO_2 diffusion coefficients D_{CO2} of the reference mixtures without limestone generally correspond to the values published in previous studies. [9]. Measurements also revealed that for similar water-clinker ratios an increased amount of limestone leads to reduced diffusion coefficients D_{CO2}. This behavior can be explained by the decreased total porosity in concrete at same w/cl-values, arising from a significant reduction of water and a simultaneous use of limestone.

Fig. 6: Diffusion coefficient D_{CO2} vs. water-clinker ratio

Fig. 7 shows the relationship between the carbonation depths x_c after 7 days of accelerated carbonation at 20 vol.-% CO_2 and the CO_2-diffusion coefficients D_{CO2}, confirming that a lower diffusion coefficient D_{CO2} is necessary to achieve comparable carbonation depths x_c when the limestone content in the cement is increased.

Fig. 7: Carbonation depth x_c versus diffusion coefficient D_{CO2}

The results of the CO_2 diffusion measurements (D_{CO2}) as a function of the determined water vapor diffusion coefficients D_{H2O} are shown in **Fig. 8**. The measurements indicate that especially at lower D_{H2O} a rather nonlinear correlation can be observed at which the diffusion rate of H_2O is increasing faster than the diffusion rate of CO_2. This may indicate that in relative dense concrete, the pore system hinders diffusion of the larger CO_2 molecules to some extent.

Fig. 8: Diffusion coefficient D_{CO2} versus diffusion coefficient D_{H2O}

6. Conclusions and outlook

The following conclusions can be drawn:

- A good correlation was observed between **water-clinker ratio** and carbonation depth $\boldsymbol{x_c}$ for concretes made of limestone-rich cements.
- For similar water-clinker ratios, **CO_2-diffusion** and **porosity** are significantly **lower** when the clinker is substituted **by limestone**.
- In order to achieve comparable carbonation depths $\boldsymbol{x_c}$, the **CO_2 diffusion coefficient D_{CO2} must be lower** due to less amounts of carbonatable hydration products ($Ca(OH)_2$, C-S-H and Ettringite).
- **CO_2** and **H_2O diffusion coefficients** seem to have a **nonlinear** correlation, especially in rather dense concretes.
- An improved **prediction model** for carbonation would support the development and increased use of limestone-rich cements and concretes.

Literatur

[1] *Proske, T., Hainer, S., Rezvani, M., Graubner, C.-A.:* Eco-friendly concretes with reduced water and cement contents — Mix design principles and laboratory tests. Cement and Concrete Research 51 (2013), S. 38–46.

[2] *Hainer, S.:* Karbonatisierungsverhalten von Betonen unter Einbeziehung klinkerreduzierter Zusammensetzung – Ein Modell zur Abschätzung des Karbonatisierungsfortschrittes. Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2015).

[3] *Stark, J., Wicht, B.:* Dauerhaftigkeit von Beton. Berlin, Heidelberg: Imprint: Springer Vieweg 2013.

[4] *Papadakis, V. G., Vayenas, C. G., Fardis, M. N.:* Fundamental Modeling and Experimental Investigation of Concrete Carbonation. ACI Materials Journal (1991), S. 363–373.

[5] *Meyer, A., Wierig, H.-J., Husmann, K.:* Karbonatisierung von Schwerbeton. - Heft 182. Schriftenreihe des Deutschen Ausschuss für Stahlbeton (1967).

[6] *Gehlen, C.:* Probabilistische Lebensdauerbemessung von Stahlbetonbauwerken - Zuverlässigkeitsbetrachtungen zur wirksamen Vermeidung von Bewehrungskorrosion. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton Heft 510: Beuth Verlag 2000.

[7] *Hainer, S., Proske, T., Graubner, C.-A.:* Modell zur Vorhersage der Karbonatisierungstiefe von klinkerreduzierten Betonen. In: Proceedings of the 19. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar (2015), 1-1129-1-1138.

[8] *Wierig, H. J., Hurling, H.:* Untersuchungen zur Sauerstoffdiffusion durch die carbonatisierte Betondeckung der Bewehrung von Stahlbetonbauteilen. Forschungsbericht Universität Hannover (1985).

[9] *Houst, Y. F., Wittmann, F. H.:* Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO2 and O2 through hydrated cement paste. Cement and Concrete Research 24 (1994), S. 1165–1176.

[10] *Leemann, A., Loser, R., Münch, B., Lura, P.:* Steady-state O2 and CO2 diffusion in carbonated mortars produced with blended cements. Materials and Structures 50 (2017), S. 247.

[11] *DIN EN 12086:2013-06:* Thermal insulating products for building applications - Determination of water vapour transmission properties; German version EN 12086:2013: Beuth Verlag 2013.

Autors:

Dr.-Ing. Tilo Proske proske@massivbau.tu-darmstadt.de
Sarah Steiner, MSc. steiner@massivbau.tu-darmstadt.de
Prof. Dr.-Ing. Carl-Alexander Graubner

TU Darmstadt, Institut für Massivbau
Franziska-Braun-Straße 3
64287 Darmstadt

Thiel, C.; Schön, A.; Gehlen, C.

Einfluss der CO_2-Permeation auf die Carbonatisierung zementgebundener Baustoffe

1. Einleitung

Die Carbonatisierung zementgebundener Baustoffe führt zu einer Änderung des Phasenbestands und des Porengefüges. Bei Stahlbeton wird die Bewehrung depassiviert, so dass es zu Korrosion an der Bewehrung kommen kann. Die Kenntnis des zu erwartenden Carbonatisierungsfortschritts ist daher von zentraler Bedeutung, um die Dauerhaftigkeit einer Stahlbetonkonstruktion abschätzen zu können. Da die Carbonatisierung unter natürlichen Bedingungen ein sehr langsamer Prozess ist, sind Schnellprüfverfahren nötig, um die Leistungsfähigkeit des Materials im Vorfeld bewerten zu können. Aktuell angewandt Schnellprüfverfahren stehen in der Kritik, die tatsächlichen Mechanismen nicht korrekt abzubilden [1–3]. So liegt die mit erhöhten CO_2-Konzentrationen erzielte Carbonatisierungstiefe weit unter der aus der Eindringtiefe natürlich carbonatisierter Proben extrapolierten Carbonatisierungstiefe [3 - 4]. Als Ursache kommen physikalische und chemische Ursachen in Betracht. So geht die Carbonatisierungsreaktion mit einer Wasserbildung und einer Verringerung der Gesamtporosität einher, was dazu führt, dass die Diffusion abnimmt. Zudem weisen eigene Untersuchungen [5] als auch die Untersuchungen von [1] darauf hin, dass es mit steigender Konzentration auch zu einer stärkeren Decalcifizierung der C-S-H-Phasen kommt. Thiéry et al. [6] fanden in ihren Untersuchungen an Zementsteinen und Betonen, die bei 10 Vol-% CO_2 gelagert waren noch Reste an Portlandit. Sie folgerten daraus, dass bei erhöhten CO_2-Konzentrationen gelöstes Portlandit an der Porenwandung so schnell in Calcit umgewandelt wird, dass unreagiertes Portlandit im Zementstein zurückbleibt, welches von Calcitkristallen zugewachsen wird und folglich für eine weitere Carbonatisierung nicht mehr zur Verfügung steht. Die Idee des hier verfolgten und beschriebenen neuen Prüfansatzes beruht darauf, mit einem erhöhten Gasdruck die Problematik des Zuwachsens der Portlanditkristalle und der verminderten Diffusion durch Ausnutzen der Permeation zu umgehen und somit ein geeignetes Prüfverfahren zu entwickeln, welches in der Lage ist, den Carbonatisierungsfortschritt zementgebundener Baustoffe reproduzierbar und realistisch in kurzer Zeit zu ermitteln. So wird durch einen erhöhten Druck nicht nur die Löslichkeit von CO_2 in Wasser als auch der CO_2-Partialdruck erhöht, sondern gemäß dem Darcy Gesetz CO_2 auch bis zum Druckausgleich CO_2 ins Betoninnere gedrückt, vgl. [5].

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsstoffe und Rezepturen

Um einerseits durch Begrenzung des Größtkorns die Streuung der späteren Versuchsergebnisse gering zu halten und andererseits durch Wahl eines hohen w/z-Werts und einer kleinen Probengeometrie eine schnelle Carbonatisierung zu ermöglichen, wurden Mörtelscheiben mit einem w/z-Wert von 0,70, einem Durchmesser von 36 mm und einer Höhe von 3 mm gewählt, vgl. Tab. 1. Hierzu

wurden Zylinder mit einer Gesamthöhe von 300 mm hergestellt und direkt nach der Herstellung für 24 h abgedeckt. Anschließend wurden die Zylinder 56 d in gesättigter $Ca(OH)_2$-Lösung gelagert und mit einer Präzisionssäge auf 3 mm Höhe gesägt. Um Randeffekte (Zementsteinanreicherungen in der Randzone) zu vermeiden und somit eine optimale Vergleichbarkeit der Proben untereinander zu gewährleisten, wurden die 40 mm dicken Randbereiche der Zylinder verworfen. Anschließend wurde die gesägte Schalung manuell entfernt und die Proben in mit Argon gefluteten Klimaboxen bei 20° C und 65 % rel. F. bis zur Massekonstanz[1] getrocknet. Um eine CO_2-freie Lagerung zu gewährleisten, wurde zusätzlich noch eine Schale mit Kaliumhydroxidpellets in die Klimatruhe gestellt.

Tab.1: Zusammensetzung der verwendeten Mörtel

Zementart	Zementgehalt [kg/m³]	Wasser [kg/m³]	Quarzitische GK 0/2 [kg/m³]	Luftgehalt nach DIN 12350-7 [Vol.-%]
CEM I 42,5 R	551	386	1076	2,2 – 2,8

1.2. Versuchsprogramm

Das experimentelle Programm ist in Abb. 2 zusammengefasst.

Herstellen der Mörtelzylinder
(Ø = 36 mm, h = 300mm, Portlandzement, w/z = 0,70, s/z = 1,95)

56d Lagerung in gesättigter $Ca(OH)_2$-Lösung

Sägen (h=3mm)

> 28d CO_2-freie Lagerung bei 20°C / 65 % RH

CO_2- Beaufschlagung

Mit 0,06 und 3,0 Vol.-% CO_2 bei Atmosphärendruck

Mit 3,0 Vol.-% CO_2 mit erhöhten Gasdrücken von 1, 2 und 3 bar

Abb.2: Schematische Darstellung des Untersuchungsprogramms

Bei der CO_2-Beaufschlagung wird in Versuche unter Atmosphärendruck (P0) und Versuche unter Gasdruck (P*x*) unterschieden. Für die P0-Versuche wurden die Scheiben auf punktförmigen Abstandshaltern bei 20 ± 0,1°C und 65 ±2 % relativer Feuchte (RH) gelagert und zu verschiedenen Zeitpunkten gewogen, gespalten und anschließend mit einem Farbindikator besprüht. Die CO_2-Beaufschlagung erfolgte bei P0 von allen Seiten für 28 d bzw. 35 d.
Die einseitige Beaufschlagung der Probekörper mit Gasüberdrücken von bis zu 3 bar (P*x*) wurde in einer modifizierten Prüfeinrichtung zur Messung der Luftpermeabilität (Blasenzähler) der Firma TESTING Bluhm & Feuerherdt GmbH, durchgeführt. Hierfür wurde anstatt Sauerstoff eine Gasmischung aus 3 Vol.-% CO_2 und 97 % N_2 über einen

[1] Hierbei wird unter Massekonstanz verstanden, dass die Masse eines Probekörpers innerhalb drei aufeinanderfolgenden Messungen nach je 24 ± 0,5 h auf 0,1 % seiner Gesamtmasse stabil ist.

Mikroverdampfer der Firma ADROP Feuchtemesstechnik GmbH an den Eingang der für die kleinen Scheiben extra angefertigten Messzelle angeschlossen und so bei konstanter Durchflussrate je eine Mörtelscheibe bei 20°C und 65 ± 20 % RH (gemessen am Auslass) beaufschlagt, vgl. Abb. 3. Vorversuche zeigten, dass bei erhöhtem Gasdruck die Carbonatisierung erheblich beschleunigt werden kann, so dass hier ein Versuchszeitraum von 48 h gewählt wurde, vgl. [7].

1 Gasflache mit CO_2/N_2-Gemisch
2 Durchflussbefeuchter
3 Blasenzähler
4 Druckkammer

Abb.3: Schematische Darstellung des Versichsaufbaus zur Untersuchung des Einfluss erhöhter Gasdrücke auf die beschleunigte Carbonatisierung (modifiziertes Permeabilitätsmessgerät)

Vor Versuchsbeginn („Referenz") als auch nach Abschluss der CO_2-Beaufschlagung wurden die Proben umfassend charakterisiert. Mit einer Waage (0,001g Genauigkeit) wurden die Proben regelmäßig gewogen, um Anhaltswerte über Feuchte- und Strukturveränderungen zu erhalten. Zudem wurden die Scheiben mittig gebrochen und die frischen Bruchflächen mit 1 % Phenolphtalein in 70 % Ethanol in demineralisiertem Wasser besprüht. Der Farbumschlag wurde sobald keine Änderung mehr feststellbar war (ca. 60 min) fotografisch festgehalten. Hierdurch ist lediglich eine stark vereinfachte und indirekte Bestimmung des Carbonatisierungsgrads möglich (farblos: pH < 8,2; rosa: 8,2 < pH < 9,8; magenta: pH > 9,8).

Zudem wurde der tiefengestaffelte Wassergehalt mit der NMR-MOUSE PM25 der Firma Magritek bestimmt. Hierzu wurden die Scheiben faltenfrei in Frischhaltefolie eingewickelt und die T_2*-Zeit mit CPMG-Messungen mit einer Wiederholzeit von 500 ms, 256 Scans und 256 Echos in 0,2 mm-Schritten von 1,0 bis 3,0 mm bestimmt. Anschließend wurde die T_2*-Zeit durch Kalibrierung auf den Wassergehalt einer bei 100° C getrockneten Referenzprobe umgerechnet, vgl. [8]. Ziel der Methodik ist es, die Rolle der Wasserbildung für den Carbonatisierungsfortschritt zu quantifizieren. Änderungen im Porengefüge wurden mittels Quecksilberdruckporosimetrie (MIP) bestimmt. Hierzu wurden die Scheiben manuell in 2 – 4 mm große Bruchstücke zerkleinert, bei 40°C CO_2-frei über Nacht getrocknet und anschließend mit dem AutoPoreIV der Firma Micrometrics gemessen.

Phasenveränderungen wurden durch Röntgendiffraktometrie (XRD) und thermogravimetrische Analyse (TGA) bestimmt. Für die XRD-Messungen wurden die Scheiben manuell grob vorzerkleinert und anschließend in Isopropanol in einer Kugelmühle 5 min lang bei 30 Hz ausgemahlen, CO_2-frei bei 40° C über Nacht getrocknet und mit dem XRD 3003TT der Firma GE Inspection Technologies Ahrensburg GmbH & Co. KG gemessen. Für die TGA wurden die Proben analog der XRD-Messung aufbereitet, nur dass das Aufmahlen in demineralisiertem Wasser statt in Isopropanol erfolgte. Die TGA-Messungen wurden mit dem STA 449 F3 Jupiter der Firma NETZSCH in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Während mit der XRD leidglich die kristallinen Phasen qualitativ bestimmt wurden, ermöglicht die TGA die

quantitative Bestimmung von Portlandit, Calcit sowie der in den Proben enthaltenen C-S-H-Phasen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Natürliche Carbonatisierung

Die Mörtelscheiben werden nachfolgend nach folgendem Schema bezeichnet:
V*x*_P*y*
V*x*: CO_2-Konzentrartion [Vol.-%]
P*x*: Gasüberdruck [bar] während der CO_2-Beaufschlagung, z.B. P0, d.h. die CO_2-Beaufschlagung wurde mit 0 bar Überdruck durchgeführt, also bei Atmosphärendruck.

Abb. 4 links zeigt die mittels Farbinkator bestimmten Veränderungen im pH-Wert während der natürlichen Carbonatisierung. Ab einem Zeitpunkt von 7 d konnte eine beginnende Entfärbung der Randbereiche beobachtet werden. Nach 14 d wies der ca. 0,5 mm dicke Randbereich einen pH-Wert unter 8,2 auf. Nach 21 d betrug der entfärbte Bereich beidseitig etwa einen Millimeter und nach 28 d zeigte lediglich der Kern noch eine schwach rosa Färbung. Vollständig entfärbt war die Probe nach 35 d.

Abb.4: links: Ergebnisse des Farbindikatortests bei natürlicher Carbonatisierung (V0,06-P0) nach 0, 2, 7, 14, 21, 28 und 35 Tagen; rechts: Feuchteprofile in einer Tiefe von 1 – 3 mm

Die Masse nahm in den ersten 48 Stunden um 0,05 ± 0,01 %, nach 14 d im Mittel um 3,3 % ± 0,3 %, und nach 28 d um 4,6 ± 0,4 % zu. Anschließend konnten nur noch unwesentliche Gewichtszunahmen beobachtet werden und die Masse blieb konstant (4,3-5,0 % nach 35 d). Die NMR-Messungen (Abb. 4 rechts) zeigen eine deutliche Abnahme des Wassergehalts um 35 %. Da die Proben konstant bei 65 % RH gelagert wurden und die Carbonatisierungsreaktion mit einer Wasserbildung einhergeht, ist die hier festgestellte Feuchteabnahme auf die Verdichtung des Porengefüges zurückzuführen. Dies bestätigen auch die MIP-Messungen, Abb. 5 links. Während die Gesamtporosität bis zu einem Zeitraum von 28 d um insgesamt 12 Vol.-% abnahm, stieg sie nach 35 d wieder um 1,2 Vol.-% an. Dieser Anstieg ging auch mit einer Vergröberung einher, was auf eine Carbonatisierung der C-S-H-Phasen und damit der Bildung poröser C-S-H-Phasen mit verringertem C/S-Verhältnis schließen lässt. Eine qualitative Auswertung der XRD-Daten zeigte eine stetige Zunahme an Calcit ab dem 7. Tag als auch eine Bildung und Zunahmen von Vaterit ab 21 d, vgl. Abb. 5 rechts. Bei der Carbonatisierung der C-S-H-Phasen, was hier etwa nach 21 d eingetreten ist, zeigt sich das einerseits an den Verläufen der TG-Kurven (mit einer Abnahme der C-S-H-Phasen) und andererseits an den Ergebnissen der MIP (mit einem Anstieg der Poren

im nm-Bereich nach 28 d). Dieser erneut frei werdende Porenraum füllt sich sofort mit Wasser aus der Carbonatisierungsreaktion und das NMR-Signal nimmt geringfügig zu. Der Anstieg der Kapillar- und somit der Gesamtporosität nach 35 d lässt sich hierauf allerdings nicht zurückführen. Die Ursache hierfür liegt vielmehr im so genannten Carbonatisierungsschwinden. Analog zum Trocknungsschwinden verringert sich, trotz dichter werdendem Gefüge, mit der Abgabe von Porenwasser das Gesamtvolumen des Probekörpers, was zu einer Mikrorissbildung führen kann, s. [9].

Abb.5: Links: Ergebnisse der MIP-Messungen (GP = Gesamtporosität), Rechts: Qualitative Phasenverteilung (V0,06-P0) nach 0, 2, 7, 14, 21, 28 und 35 Tagen;

Die TG-Messungen bestätigten eine starke Phasenveränderung innerhalb der ersten 48 h, die im Farbindikatortest noch nicht sichtbar ist. Der Portlanditgehalt nahm hier um knapp 30 % ab und verringerte sich weiter bis zum 21 d, ab dem keine signifikante Änderung mehr erkennbar war. Der Calciumcarbonatgehalt stieg bis zum Ende der Messung noch kontinuierlich an, der Gehalt an C-S-H-Phasen verringerte sich, was die fortschreitende Carbonatisierung der C-S-H-Phasen bestätigt.

3.2. Beschleunigte Carbonatisierung (V3-P0)

Anders als bei der natürlichen Carbonatisierung kam es bei der CO_2-Beaufschlagung mit 3 Vol.-% nicht zu einer vollständigen Carbonatisierung. Zu keinem Messzeitpunkt war eine klar abgegrenzte Carbonatisierungsfront zu erkennen, was daran liegen könnte, dass bereits nach 48 h das eindiffundierende Kohlendioxid den Kern erreicht hat. Die Scheibengeometrie wurde anfangs bewusst so gewählt, um mögliche Transportprozesse gering zu halten und einen schnellen Carbonatisierungsfortschritt zu erhalten. Bei den Versuchen unter Atmosphärendruck erwies sich die Probengeometrie allerdings als ungeeignet, da es zu einer Aufkonzentration von Wasser im Probeninneren kam, die eine vollständige Carbonatisierungsreaktion verhinderte, Abb. 6 links. Obwohl die Porosität (Abb. 6 rechts) im Untersuchungszeitraum deutlich abnahm (35 Vol.-% nach 0d und 25 Vol.-% nach 28d), zeigte der Wassergehalt keine messbare Änderung (Abb. 7 links), was insbesondere aufgrund des hohen w/z-Werts ungewöhnlich ist und daher nur durch zusätzliche Wasserbildung aufgrund der höheren CO_2-Konzentration infolge Carbonatisierung erklärbar ist. Die chemischen Untersuchungen (XRD/TGA) zeigten ab 7 d keine signifikanten Änderungen, vgl. Abb. 7 rechts, was die Theorie von Thiery et al. [6] bestätigt, dass Portlanditkristalle bei hohen CO_2-Konzentrationen durch an den Kapillarporen-oberflächen sehr schnell gebildetes Calcit eingeschlossen werden und für eine vollständige Reaktion nicht mehr zur Verfügung stehen. So sank der Portlanditgehalt

innerhalb von 7 d von 2,6 auf 2,0 M.-% und pendelte sich hier ein, während bei der natürlichen Carbonatisierung eine fortlaufende Reduzierung des Portlanditgehalts auf 1,6 M.-% feststellbar war.

Abb.6: Links: Carbonatisierungsprofile der unter Atmosphärendruck bei 20° C, 65 % r. F. und 3 Vol.-% CO_2 beaufschlagten Mörtelscheiben, Rechts: Porengrößenverteilung (GP = Gesamtporosität)

Abb.7: Links Feuchteprofile zu verschiedenen Zeitpunkten der CO_2-Beaufschlagung, Rechts: Qualitative Phasenverteilung (XRD)

Weitere Ergebnisse der beschleunigten Carbonatisierung werden nachfolgend vor dem Hintergrund verschiedener Gasdrücke diskutiert.

3.3. Einfluss verschiedener Gasdrücke auf die Carbonatisierung (V3-P*x*)

Die Carbonatisierungsprofile nach 48 h sind in Abb. 8 links dargestellt. Da die Probe „P1“ bei Versuchsausbau gebrochen war und sich im inneren der Messzelle eine sichtbare Wasserpfütze gebildet hatte, wurde der Versuch mit einer niedrigeren Feuchte erneut durchgeführt (ca. 50 statt 70 % r.F.). Dies führte zur vollständigen Carbonatisierung der Probe und bestätigt, dass auch bei erhöhtem Druck, die Umgebungsfeuchte einen entscheidenden Einfluss auf das Carbonatisierungsverhalten hat, vgl. [10].

	P0	P1	P1w	P2	P3
W_g „0“	4,2	4,6	4,4	4,7	5,2
W_g „48 h“	4,4	12,3	5,5	3,7	4,4

Abb.8: Links: Ergebnisse des Farbindikatortests: Referenz (vor der CO_2-Beaufschlagung), ohne Überdruck nach 48h mit 3,0 Vol.-% CO_2 (P0, allseitige Beaufschlagung), 1 bar nach 48h mit 3,0 Vol.-% CO_2 (bei Ausbau zerbrochen), 1 bar (w) nach 48h mit 3,0 Vol.-% CO_2 (Wiederholversuch mit niedrigerer Befeuchtungsrate), 2 und 3 bar nach 48h mit 3,0 Vol.-% CO_2 (einseitige Beaufschlagung in Pfeilrichtung) , Rechts: Wassergehalt W_g [M.-%] vor und nach der CO_2-Beaufschlagunug bei verschiedenen Gasdrücken

Die gravimetrischen Messungen zeigten bei allen Versuchen nach 48 h eine Gewichtszunahme zwischen 3 und 8 %, die mit steigendem Druck weniger ausgeprägt war. Die NMR-Messungen zeigten bei P0-V3 keine signifikante Änderung des Wassergehalts über die Tiefe (0,2 M.-%). V3-P1 nahm beim ersten Versuch signifikant Wasser auf (7,7 M.%), beim Wiederholversuch noch leicht (1,1 M.-%), V3-P2 und V3-P4 verloren an Feuchte während der CO_2-Beaufschlagung bei Gasdruck. Die Gesamtporosität nahm bei den Druckversuchen stärker ab als bei V3-P0 und der natürlichen Carbonatisierung, Abb. 8 links. Dennoch zeichnete sich bei der Versuchen mit Gasüberdrücken ein ähnlicher Trend ab (Reduzierung der Gesamtporosität bei gleichzeitiger Vergröberung), allerdings war die Verschiebung zu größeren Porenradien mit zunehmendem Druck stärker ausgeprägt.
Die chemischen Untersuchungen zeigten, dass Portlandit bei Versuchen mit Gasüberdruck unter der Nachweisgrenze liegt, während bei Atmosphärendruck noch Portlandit festgestellt werden kann, Abb. 8 rechts.

Abb.8: Links: Ergebnisse der MIP-Messungen vor („0“) und nach 48h mit 3,0 Vol.-% CO_2, Rechts: Qualitative Phasenverteilung mittels XRD nach 48 h-Beaufschlagung

Somit ist die Verwendung von Gasüberdrücken eine vielversprechende Methode, um den Carbonatisierungswiderstand zementgebundener Baustoffe beschleunigt zu prüfen ohne praxisfremde Reaktionen bzw. eine Einkapselung von Portlandit hervorzurufen. Für eine Empfehlung einer Schnellprüfmethode sind allerdings noch weitere Untersuchungen an anderen Zusammensetzungen als auch zum Einfluss der Feuchte notwendig.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Aktuell wird die Bestimmung des Carbonatisierungswiderstands kritisch diskutiert. Während Prüfungen unter natürlichen Bedingungen stark streuen und mindestens 365 Tage dauern [11], stehen Schnellprüfverfahren in der Kritik, das natürliche Verhalten nicht korrekt abzubilden [3]. Daher wurde in diesem Beitrag untersucht, wie sich erhöhte CO_2-Konzentrationen als auch erhöhte Gasdrücke auf den Phasenbestand und das Porengefüge von Mörtel (Portlandzement, w/z = 0,70) im Vergleich zu natürlich carbonatisierten Proben gleicher Zusammensetzung auswirken. Dünne Mörtelscheiben wurden einseitig mit 3 Vol.-% CO_2 in 97 Vol.-% N_2-Gasmischungen mit Gasdrücken von 0, 1, 2 und 3 bar beaufschlagt und die Änderung des tiefengestaffelten Feuchtegehalts, der Porosität und des Phasenbestands der Proben bestimmt. Es zeigte sich, dass unter atmosphärischen Druckbedingungen höhere CO_2-Konzentrationen die Carbonatisierung zwar beschleunigen, es jedoch aufgrund des schneller expandierenden Stoffraumes zu einer Einkapselung von Portlandit kommt und die beschleunigte Carbonatisierung nicht vollständig ablaufen kann. Unter erhöhtem Gasdruck kann diese Blockade überwunden werden und die Proben carbonatisieren deutlich stärker. XRD- und TGA-Messungen zeigten eine vollständige Carbonatisierung von Portlandit, die Gesamtporosität wurde deutlich reduziert und der gesamte Carbonatisierungsprozess signifikant beschleunigt. Während eine vollständige Carbonatisierung unter natürlichen Bedingungen erst nach 35 d festgestellt werden konnte, wurde dies bei einem Gasüberduck von 1 bar bereits nach 48 h erreicht. Nachteilig an dem aktuellen Versuchsaufbau ist die schwierige Einstellung konstanter Feuchtebedingungen und die Möglichkeit immer nur eine Scheibe zu beaufschlagen. Bei Wiederholmessungen zeigten sich so z.T. deutliche Streuungen. In einem von der DFG bewilligten Fortsetzungsprojekt wird nun ein Versuchsaufbau automatisiert, der die gleichzeitige Prüfung mehrerer Proben ermöglicht und der Einfluss einer zyklischen Druckbeaufschlagung untersucht.

Literaturverzeichnis

[1] Castellote, M., Fernandez, L., Andrade, C., Alonso, C. (2009) Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO_2 concentrations. Mater Struct 42 (4): 515–525. doi: 10.1617/s11527-008-9399-1

[2] Hainer, S. (2015): Karbonatisierungsverhalten von Betonen unter Einbeziehung klinkerreduzierter Zusammensetzungen. Dissertation, Technische Universität Darmstadt

[3] Hunkeler F. (2012) Einfluss des CO_2 -Gehaltes, der Nach- und Vorbehandlung sowie der Luftfeuchtigkeit auf die Karbonatisierungsgeschwindigkeit von Beton. Beton- und Stahlbetonbau 107 (9): 613–624. doi: 10.1002/best.201200039

[4] Gehlen, C. (2000) Probabilistische Lebensdauerbemessung von Stahlbetonbauwerken: Zuverlässigkeitsbetrachtungen zur wirksamen Vermeidung von Bewehrungskorrosion. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 510. Beuth, Berlin

[5] Thiel, C. (in Arbeit) Einfluss von CO_2-Druck auf das Porengefüge zementgebundener Werkstoffe während der Carbonatisierung, Dissertation, Technische Universität München

[6] Thiéry, M., Villain, G., Dangla, P. (2007) Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics. Cement and Concrete Research 37(7): 1047–1058. doi: 10.1016/j.cemconres.2007.04.002

[7] Schön, A. (2017) Einfluss von CO_2-Permeation auf die Carbonatisierung zementgebundener Baustoffe. Master's Thesis, Technische Universität München
[8] Thiel, C., Gehlen, C.: Nuclear Magnetic Resonance and Magnetic Resonance Imaging, in: Nilsson L.O. (2018) Methods of Measuring Moisture in Building Materials and Structures: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 248-MMB. Springer International Publishing
[9] Stark. J., Wicht. B. (2013) Dauerhaftigkeit von Beton, 2., aktualisierte und erweiterte Auflage. Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg
[10] Reardon, E. J., James, B. R., Aboucha,r J. (1989) High pressure carbonation of cementitious grout. Cement and Concrete Research 19(3): 385–399.
[11] Beuth Verlag: Prüfung von Festbeton - Teil 10: Bestimmung des Karbonatisierungswiderstandes von Beton bei atmosphärischer Konzentration von Kohlenstoffdioxid; Deutsche und Englische Fassung prEN 12390-10:2017(12390-10:2017-04 - Entwurf)

Ansprechpartner/ Authors:

Dipl.-Ing. Charlotte Thiel, charlotte.thiel@tum.de
Technische Universität München
Baumbachstr. 7
81245 München

V. Feldrappe, A. Ehrenberg

Der Einfluss der Vorlagerung auf das Abwitterungsverhalten von Beton beim CDF-Test

1 Einleitung

Die gültige Betonnorm DIN EN 206 in Kombination mit DIN 1045-2 beruht auf einem deskriptiven Konzept. Für dieses Konzept sind Performancetests eigentlich überflüssig. Da es aber auf Erfahrungen der Vergangenheit beruht, aktuelle technische Entwicklungen also nicht berücksichtigen kann, werden in der europäischen Betonnorm auch Performanceansätze beschrieben. Obwohl diese in Deutschland nur im Zusammenhang mit allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassungen oder europäischen technischen Bewertungen Anwendung finden dürfen, verlangen insbesondere Bauherren der öffentlichen Hand immer häufiger Performanceprüfungen, z. B. zum Frost-Tausalz-Widerstand der Betone. Für ein solches Vorgehen sind jedoch leistungsfähige Prüfverfahren und ein allgemeingültiger Bewertungshorizont zwingende Voraussetzungen.

In Deutschland hat sich zur Beurteilung des Frost-Tausalz-Widerstands das CDF-Prüfverfahren nach DIN CEN/TS 12390-9 etabliert. Obwohl auch für dieses Verfahren mit Ausnahme des BAW-Merkblatts "Frostprüfung" der Bundesanstalt für Wasserbau [1] bisher keine Abnahmekriterien festgeschrieben sind, hat sich eine maximale Abwitterungsmenge von 1500 g/m² nach 28 Frost-Tau-Wechseln (FTW) für einen Beton mit hohem Frost-Tausalz-Widerstand etabliert. Jedoch werden mit diesem Verfahren insbesondere für Betone mit Hochofenzementen immer wieder Laborergebnisse erzeugt, die nicht die Jahrzehnte langen positiven Praxiserfahrungen widerspiegeln [2-9].

2 Zielsetzung und Umsetzung

2005 wurde in einem Sachstandsbericht nochmals festgehalten, dass die Erkenntnisse zur Übertragbarkeit von Frost-Laborprüfungen auf baupraktische Verhältnisse nicht ausreichend sind [10]. In dem zusammenfassendem Bericht des 2001 zu diesem Thema initiierten Verbundforschungsvorhabens wurde festgehalten, dass der Frost-Tausalz-Widerstand mit dem CDF-Verfahren grundsätzlich realistisch prüfbar ist [11]. Jedoch wurde explizit hervorgehoben, dass bei der Laborprüfung von langsam erhärtenden Betonen, wie z. B. Betone mit CEM III–Zementen, der geringere Hydratationsgrad sowie die Vorlagerung der Betone vor Beginn der Prüfung das Testergebnis negativ beeinflussen. Das FEhS-Institut konzipierte deshalb 2015 ein umfangreiches Forschungsvorhaben [12], um eine weitere Diskriminierung dieser Betone oder Zemente aufgrund irreführender Laborergebnisse zu vermeiden. Ziel war es, die Vorlagerungsbedingungen des CDF-Verfahrens so zu modifizieren, dass die Prüfung des Betons bei Vorliegen einer annähernd praxisgerechten Gefügestruktur ermöglicht wird.

Betone mit 5 verschiedenen handelsüblichen Zementen wurden sowohl im Hochsommer als auch im Spätherbst hergestellt und praxisnah im Freien nachbehandelt und gelagert, um deren praxisgerechte Gefügestruktur vor der ersten Frostperiode als Basis für die Modifizierung der Vorlagerung bei der Laborprüfung zu evaluieren. Im Labor wurden Betone gleicher Zusammensetzung bei 8 verschiedenen Vorlagerungsarten nachbehandelt. Es wurden die Auswirkungen auf die Gefügestruktur, den Hydrata-

tionsgrad und das Abwitterungsverhalten bei der Prüfung mit dem ansonsten unveränderten CDF-Test ermittelt. Nach eingehender Analyse und Bewertung der Ergebnisse wurden zu der Vorlagerungsart, mit der das Ziel des Forschungsvorhabens weitestgehend erreicht wurde, umfangreiche Versuche mit verschiedenen Zementen und Betonzusammensetzungen durchgeführt. Dabei wurden Ergebnisse zur Trennschärfe des Verfahrens, aber auch zur Definition eines neuen Bewertungshorizonts erarbeitet.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Zement und Beton

In die Untersuchungen wurden ein CEM I 42,5 R (Z1-1), zwei CEM III/A 42,5 N (Z3A-2 und Z3A-3) und ein CEM III/B 42,5 N (Z3B-3) einbezogen. Im Rahmen der umfangreichen Untersuchungen zur Erarbeitung der Verfahrenstrennschärfe und des Bewertungshorizonts wurden neben den zuvor genannten Zementen je ein weiterer Zement CEM I 42,5 R, CEM II/B-S, CEM III/A und CEM III/B der Festigkeitsklasse 42,5 N einbezogen. Die eingehende Charakterisierung zeigte, dass alle Zemente die Anforderungen der DIN EN 197-1 zielsicher erfüllten und dem typischen Leistungsspektrum der jeweiligen Zementart entsprachen.

Mit den Zementen, einer quarzitischen Gesteinskörnung der Sieblinie A16/B16 und Leitungswasser wurden Betone verschiedener Zusammensetzung hergestellt (Tabelle 1). Die Dosierung des handelsüblichen Luftporenbildners auf synthetischer Wirkstoffbasis wurde bei der Betonherstellung so angepasst, dass sich ein Luftgehalt im Frischbeton von ± 0,5 Vol.-% des Zielluftgehalts einstellte. Die Rezeptur "B1" entspricht der in DIN 1045-2 definierten Grenzrezeptur für die Expositionsklasse XF4.

Tabelle 1: Betonzusammensetzungen

		Beton						
		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Zementgehalt	[kg/m³]	320	320	320	320	300	300	300
LP-Mittelgehalt	[M.-% v.Z.]	0,20 bis 0,65	0,08 bis 0,15	0,15 bis 0,45	0,10 bis 0,15	0,15 bis 0,25	0,10 bis 0,20	0,06 bis 0,10
w/z-Wert	[-]	0,50	0,50	0,60	0,60	0,50	0,60	0,60
Luftgehalt	[Vol.-%]	5,0	3,0	5,0	3,0	5,0	5,0	3,0
Gesteinskörnung	[-]	A16/B16						

3.2 Praxisnah gelagerte Betone

Im Hochsommer und im Spätherbst wurden Betone der Rezeptur "B1" (vgl. Tabelle 1) hergestellt. An ihnen wurden das Ausbreitmaß, der Luftgehalt und die Frischbetonrohdichte 10 Minuten nach Wasserzugabe gemäß der Normenreihe DIN EN 12350 ermittelt. Der Zielluftgehalt von 5,0 ± 0,5 Vol.-% wurde in jedem Fall sicher erreicht. Relevante Verarbeitbarkeitsunterschiede zwischen den Herstellungen im Sommer und Herbst traten nicht auf.

Aufgrund der Klimasituation in den Jahren 2015 und 2016 lagerten die Proben der im Hochsommer hergestellten Betone ca. 3,5 Monate und die der im Spätherbst herge-

stellten Betone ca. 2 Monate im Freien. Bei der Charakterisierung der Betone vor der ersten Frostperiode wurden signifikante Unterschiede bzgl. des Hydratationsgrads der Zemente sowohl zwischen den Zementarten als auch zwischen den Herstellzeitpunkten festgestellt, wie <u>Bild 1</u> veranschaulicht. Aufgrund des in Deutschland vorherrschenden Klimas mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von im Mittel ca. 80 % wurden an den im Sommer hergestellten Betonen Hydratationsgrade von i. d. R. > 90 % erzielt. Wurde der Beton im Herbst hergestellt, wiesen insbesondere die langsamer erhärtenden Hochofenzementbetone deutlich geringere Hydratationsgrade auf. Ursache hierfür waren die im Vergleich zur Herstellung im Sommer geringeren Temperaturen sowie natürlich auch die kürzere Lagerungsdauer bis zur ersten Frostperiode.

Bild 1: Hydratationsgrad der Zementsteine der Betone

Bild 2: Gel- und Kapillarporenanteil der Zementsteine der im Herbst hergestellten Betone

Die Unterschiede im Hydratationsgrad führten zu unterschiedlichen Gefügestrukturen. Beispielhaft ist das in <u>Bild 2</u> an Hand der mittels Quecksilberdruckporosimetrie ermittelten Porenverteilung für die im Herbst hergestellten Betone dargestellt. Wie aus der Literatur hinlänglich bekannt, hatten die Zementsteine der Hochofenzementbetone im Vergleich zu denen der Portlandzementbetone ein signifikant dichteres Gefüge. Der Anteil der Gelporen (Poren < 30 nm) an der Gesamtporosität war, abhängig vom Hüttensandgehalt der Zemente, um ca. 10 Vol.-% bis 20 Vol.-% höher. Dabei stieg der Gelporenanteil mit steigendem Hüttensandgehalt an. Für die Kapillarporosität (Poren ≥ 30 nm) ergab sich die umgekehrte Entwicklung. Auch mittels Oberflächenhaftzugfestigkeit wurde die Güte der Gefügestruktur der Betone bewertet. An den Betonen mit CEM I-Zement wurde tendenziell eine höhere Haftzugfestigkeit gemessen als an denen mit Hochofenzement. Die Haftzugfestigkeiten der im Sommer und im Herbst hergestellten Betone waren vergleichbar.

Alle Betone wurden vor der ersten Frostperiode ohne weitere Laborlagerung mit dem CDF-Test geprüft. Wie aus <u>Bild 3</u> hervorgeht, waren unabhängig vom Herstelltermin die Abwitterungen der beiden Portlandzementbetone sehr gering. Bei den Hochofenzementbetonen war hingegen ein signifikanter Einfluss des Herstellzeitpunkts zu erkennen. Die Oberflächen der im Sommer hergestellten Betone witterten weniger ab als die der im Herbst hergestellten Betone. Letzteres ist auf die kürzere Lagerungszeit und die kühleren Temperaturen zurückzuführen, durch die sich insbesondere bei hüttensandhaltigen Zementen geringere Hydratationsgrade (vgl. Bild 1) einstellten und

sich dadurch eine ungünstigere Gefügestruktur im oberflächennahen Bereich bei diesen Betonen ausbildete. Die ermittelten Abwitterungen korrelierten gut mit der jeweiligen, die Gefügestruktur beschreibenden Eigenschaft der Betone, wie beispielhaft in Bild 4 für die Haftzugfestigkeit dargestellt ist.

Bild 3: Abwitterung nach 28 FTW im CDF-Test in Abhängigkeit vom Hüttensandgehalt der Zemente

Bild 4: Abwitterung nach 28 FTW im CDF-Test in Abhängigkeit von der Haftzugfestigkeit der Betone

Aus den Ergebnissen wurde geschlussfolgert, dass der Frost-Tausalz-Widerstand von Beton an einer Gefügestruktur geprüft werden sollte, die eher der Struktur der im Sommer hergestellten und praxisnah ausgelagerten Betonen entspricht.

3.3 Modifikation der Vorlagerungsbedingungen

Für die Vorlagerung der Laborbetone wurden 8 Modifikationen definiert (Tabelle 2). Um auch weiterhin zeitnah Prüfergebnisse erhalten zu können, wurden diese so gewählt, dass die Gesamtdauer der Vorlagerung nicht länger war, als die Standardvorlagerung gemäß DIN CEN/TS 12390-9 ("VL1").

Tabelle 2: Modifikationen der Vorlagerungsbedingungen

Nr.	Vorlagerung			Σ
VL1	1 d in Form	6 d unter Wasser bei 20 °C	21 d bei 20 °C / 65 % r.F.	28 d
VL2	7 d in Form	7 d unter Wasser bei 20 °C	14 d bei 20 °C / 65 % r.F.	28 d
VL3	7 d in Form	14 d unter Wasser bei 20 °C	7 d bei 20 °C / 65 % r.F.	28 d
VL4	1 d in Form	20 d bei 20 °C konservierend	7 d bei 20 °C / 65 % r.F.	28 d
VL5	1 d in Form	27 d bei 20 °C konservierend	-	28 d
VL6	1 d in Form	27 d bei 20 °C / 80 % r.F	-	28 d
VL7	1 d in Form	20 d bei 20 °C / 80 % r.F	7 d bei 20 °C / 65 % r.F.	28 d
VL8	1 d in Form	13 d bei 30 °C / 80 % r.F	14 d bei 20 °C / 65 % r.F	28 d

Mit den zuvor verwendeten 5 Zementen wurden Betone mit der in DIN 1045-2 für die Expositionsklasse XF4 definierten Grenzrezeptur hergestellt. Diese Rezeptur entspricht der Zusammensetzung "B1" (vgl. Tabelle 1). Nach der jeweiligen Vorlagerung wurden der Hydratationsgrad der Zemente sowie die Gefügestruktur des Betons oberflächen-

nah und im Kernbereich analysiert. Wie in Bild 5 dargestellt, erhöhte sich insbesondere bei den hüttensandhaltigen Zementen der Hydratationsgrad durch die modifizierte Vorlagerung zum Teil deutlich. Jedoch wiesen nur bei der Vorlagerungsart "VL3" und mit Abstrichen auch bei Vorlagerungsart "VL2" alle Zemente einen hohen und untereinander vergleichbaren Hydratationsgrad auf.

Bild 5: Hydratationsgrad der Zemente bei den 8 Vorlagerungsbedingungen

Die Porengrößenverteilung der Zementsteine der Betone wurde für die 8 verschiedenen Vorlagerungsarten hinsichtlich Gelporosität (Poren < 30 nm) und Kapillarporosität (Poren ≥ 30 nm) ausgewertet. Beispielhaft sind in Bild 6 die Gel- und Kapillarporenanteile der Zementsteine des Betons mit dem Zement Z3A-2 (CEM III/A 42,5 N) dargestellt. Demnach wiesen nur die Zementsteine, die nach den Vorlagerungsarten "VL3" und "VL5" nachbehandelt wurden, eine im oberflächennahen und im Kernbereich vergleichbare Porosität auf. Die Vorlagerungsart "VL3" war auch diejenige, mit der dies für alle anderen Zementsteine ebenfalls erreicht wurde.

Bild 6: Gel- und Kapillarporosität des Oberflächen- bzw. Kernbetons mit Z3A-2

Eine qualitative Beurteilung des Gefüges an Dünnschliffen unterstützte die positive Einschätzung der Vorlagerungsart "VL3" bzgl. der gewünschten und zwischen den Zementarten vergleichbaren Gefügeausbildung (Bild 7). In Bild 7 sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar.

Bild 7: Dünnschliffe der nach "VL3" gelagerten Betone: links mit Z1-1, rechts mit Z3B-3

Alle Betone wurden mit dem CDF-Test geprüft (Bild 8). Bei den Betonen mit hüttensandhaltigen Zementen nahmen die Abwitterungen durch die Modifizierung der Vorlagerung im Vergleich zur Standardvorlagerung "VL1" ab. Gleichzeitig nahmen die Abwitterungen bei den modifiziert vorgelagerten Portlandzementbetonen zu, wenngleich auf niedrigem Niveau.

Bild 8: Abwitterung der mit dem CDF-Test geprüften Betone für die 8 Lagerungsarten

Die Bewertung der Ergebnisse der Untersuchungen führte zu dem Schluss, dass mit den Vorlagerungsarten "VL2" und "VL3" die Ziele – Erzeugung eines praxisnahen Betongefüges, einer vergleichbaren Porenstruktur und eines vergleichbaren Hydratationsgrads – erreicht werden. Zusätzlich war, wie Bild 8 veranschaulicht, bei den nach Vorlagerungsart "VL3" nachbehandelten Betonen eine gute Trennschärfe bei der CDF-Laborprüfung zwischen den Zementarten gegeben, die für die Expositionsklasse XF4 nach DIN 1045-2 freigegeben sind, und denen, die ausgeschlossen sind (Z3B-3).

3.4 Bewertung des Frost-Tausalz-Widerstands bei angepasster Vorlagerung "VL3"

Für die Erarbeitung eines Bewertungshorizonts für die Prüfung der Betone mit dem CDF-Verfahren nach Vorlagerung "VL3" wurden mehr als 30 Betone mit den in Tabelle 1 beschriebenen Zusammensetzungen hergestellt und geprüft. Dabei wurden sowohl Betone untersucht, die die Mindestanforderungen von DIN 1045-2 an die Betonzusammensetzung der Expositionsklasse XF4 erfüllten (Beton "B1"), als auch solche,

die sie nicht erfüllten (Betone "B2" bis "B7"). Zu den 5 bereits verwendeten Zementen wurden weitere 4 Zemente in die Untersuchung einbezogen.

Die Auswertung der Abwitterungen nach 28 FTW zeigt Bild 9. Da aufgrund des von Professor Walz aufgestellten betontechnologischen Zusammenhangs der Zementgehalt kein maßgebendes Kriterium für das Erreichen einer Betonfestigkeitsklasse ist, wurden in Bild 9 jeweils die Betone mit gleichem w/z-Wert und gleichem Luftgehalt zusammengefasst. Betone mit CEM I-, CEM II- und CEM III/A-Zement, die die Anforderungen nach DIN 1045-2 für die Expositionsklasse XF4 bzgl. w/z-Wert und Luftgehalt erfüllten (Beton "B1"und "B5"), wiesen Abwitterungen von ≤ 0,8 kg/m² nach 28 FTW auf. Hingegen wiesen Betone gleicher Zusammensetzung mit CEM III/B-Zement, der für die Expositionsklasse XF4 i. d. R. nicht verwendet werden darf, deutlich höhere Abwitterungen auf. Jedoch waren auch Werte um 0,7 kg/m² möglich. Wurden die Mindestanforderungen an die Betonzusammensetzung der DIN 1045-2 nicht eingehalten, stiegen die Abwitterungen nach 28 FTW im Regelfall auf Werte > 1,0 kg/m² an. Zwei Betone mit der Betonrezeptur "B2" wiesen trotz eines geringen Luftgehalts im Frischbeton von nur 3 Vol.-% geringe Abwitterungen nach 28 FTW auf. Ein Grund hierfür ist, dass der w/z-Wert bei Hochofenzementbetonen mit hohen Hüttensandgehalten einen höheren Einfluss auf den Frost-Tausalz-Widerstand hat, als der Luftgehalt. Diese Erkenntnis ist in den Anforderungen der DIN 1045-2 insofern berücksichtigt, als dass bei den erlaubten Anwendungen für Beton mit CEM III/B-Zement (sehr niedriger w/z-Wert) auf Luftporen verzichtet werden darf.

Die gestrichelte schwarze Linie in Bild 9 kennzeichnet ein mögliches Abnahmekriterium bei der Vorlagerung "VL3". Dieses gilt es in künftigen Untersuchungen zu verifizieren.

Abwitterung nach 28 FTW [kg/m²]
10
1
0,1
CEM I 42,5 R
CEM II/B-S 42,5 N
CEM III/A 42,5 N
CEM III/B 42,5 N
mögliches Abnahmekriterium für den CDF-Test mit Vorlagerung VL3

Beton	B1+B5	B2	B3+B6	B4+B7
z [kg/m³]	300-320	320	300-320	300-320
w/z	0,50	0,50	0,60	0,60
LP [Vol.-%]	5,0	3,0	5,0	3,0

Bild 9: Abwitterung nach 28 FTW der gemäß "VL3" vorgelagerten und mittels CDF-Test geprüften Betone in Abhängigkeit von der Rezeptur

4 Ausblick

Nachdem der signifikante Einfluss der Vorlagerung der Betonprüfkörper vor dem Frost-Tausalz-Widerstands-Test, d. h. ihrer Nachbehandlung, schon lange grundsätzlich bekannt war, konnte mit dem Forschungsvorhaben für den CDF-Test ein konkreter Alternativvorschlag entwickelt werden. Zu klären bleibt, wie sich eine veränderte Vor-

lagerung auf die Ergebnisse des Referenzverfahrens nach DIN CEN/TS 12390-9, des slab-Tests, auswirkt. Erste orientierende Versuche zeigen, dass auch beim slab-Test geringere Abwitterungen zu verzeichnen sind.

5 Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 18183 N der Forschungsvereinigung VDEh-Gesellschaft zur Förderung der Eisenforschung mbH wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWI) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Hierfür sei ausdrücklich gedankt.

6 Literatur

[1] Bundesanstalt für Wasserbau (Hrsg.): *Merkblatt: Frostprüfung von Beton (BAW-Merkblatt*

[2] Brodersen, H. A.: *Zum Frost-Tausalz-Widerstand von Beton und dessen Prüfung im Labor*, Beton-Informationen 18 (1978) Nr. 3, S. 26-35

[3] Feldrappe, V., Ehrenberg, A.: *Dauerhafter Luftporenbeton mit hüttensandhaltigen Zementen*, Beton 58 (2012), H. 7+8, S. 110-115

[4] Lang, E.: *Einfluss unterschiedlicher Karbonatphasen auf den Frost-Tausalzwiderstand – Labor und Praxisverhalten*, Beton-Informationen 43 (2003), H. 3, S. 39-59

[5] Boos, P., Härdtl, R., Bohlmann, E.: *Die Prüfung des Frostwiderstands von Beton mit verschiedenen Zementarten – Vergleich von Laborergebnissen mit Praxiserfahrungen*, Beton-Informationen 48 (2008) Nr. 5/6, S. 55-65

[6] Hallauer, O.: *Dauerhaftigkeit verschiedener Betone in Meerwasser und in sulfathaltigem Wasser*, Beton-Informationen 42 (2002) Nr. 5, S. 55-78

[7] ACI: *Durability of concrete construction*, Published by the American Concrete Institute, 1968

[8] Brameshuber, W., Schröder, P., Bilgeri, P.: *Frost-Tausalz-Widerstand von Betonen mit Hochofenzementen – Ergebnisse aus Labor- und Freilageruntersuchungen*, 15. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar 2003, Tagungsband 2, S. 2-0851-2-0861

[9] Rendchen, K.: *Frost- und Tausalzwiderstand von Beton mit Hochofenzement*, Beton-Informationen 39 (1999) Nr. 4, S. 3-23

[10] DAfStb (Hrsg.): *Sachstandbericht Übertragbarkeit von Frost-Laborprüfungen auf Praxisverhältnisse*, DAfStb-Schriftenreihe Heft 560, 2005

[11] DAfStb (Hrsg.): *Zusammenfassender Bericht zum Verbundforschungsvorhaben "Übertragbarkeit von Frost-Laborprüfungen auf Praxisverhältnisse"*, DAfStb-Schriftenreihe Heft 577, 2010

[12] *Praxisgerechte Modifikation von Lagerungsbedingungen für die Durchführung von Frostwiderstandsprüfungen*, Abschlussbericht des IGF-Forschungsvorhabens 18183 N, 2017

Autoren

Dr.-Ing. V. Feldrappe — v.feldrappe@fehs.de

Dr.-Ing. A. Ehrenberg — a.ehrenberg@fehs.de

FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.
Bliersheimer Straße 62
47229 Duisburg

Müller, M.; Ludwig, H.-M.

Neue Modelle für den Frost-Tausalz-Angriff auf Beton

1. Einleitung

Für den Frost- und Frost-Tausalzangriff wurden seit den 1950er Jahren verschiedene Modelle entwickelt, z.B. [1-4]. In Deutschland findet vorrangig das Modell der Mikroeislinsenpumpe [4] Beachtung. Diese Modelle berücksichtigen meist nicht hinreichend alle Aspekte eines Frost-Tausalz-Angriffes, insbesondere das Phänomen der pessimalen Tausalzkonzentration.

In der jüngeren Vergangenheit wurden drei Modelle aufgestellt, die den Frost-Tausalz-Angriff mit neuartigen Ansätzen beschreiben oder bestehende Ansätze weiterentwickeln. Im vorliegenden Beitrag werden diese Modelle vorgestellt, kritisch diskutiert und ausgewählte Annahmen werden experimentell überprüft.

2. Die Schadensmodelle

2.1. Das Glue Spall-Modell

Valenza und Scherer veröffentlichten 2006 das Glue Spall-Modell [5]. Hierbei wird die Wechselwirkung zwischen einer äußeren Eisschicht und der Betonoberfläche als schadensauslösender Mechanismus erachtet. Das Modell fußt auf der Beobachtung, dass das Erscheinungsbild eines Frost-Tausalz-Schadens Ähnlichkeiten mit einer Technik zur Glasbearbeitung aufweist, dem „glue spalling“. Dabei wird eine Lage Kleber auf eine Glasoberfläche aufgetragen, ausgehärtet und im Ofen erhitzt. Der Kleber schwindet stark, reißt schollenartig auf und bricht dünne Scherben aus der Glasoberfläche heraus [6].

Überträgt man diesen Mechanismus auf den Frost-Tausalz-Angriff, so kann das Entstehen von Abwitterungen wie folgt erklärt werden: Gefriert Wasser auf Beton, so verursacht die weitere Abkühlung Spannungen in der Grenzfläche zwischen Eisschicht und Beton. Ursache ist die stärkere thermische Verkürzung des Eises ($50 \times 10^{-6}\,K^{-1}$) [7] im Vergleich zum Beton ($10 \times 10^{-6}\,K^{-1}$) [8].

Abb. 1: Rissfortpflanzung von einer Eisschicht in den Beton (Glue Spall-Effekt), nach [5]

Die Salinität der Tausalzlösung beeinflusst die Interaktion zwischen Eis und Beton. Beim Abkühlen einer moderat konzentrierten Tausalzlösung (3 % NaCl) unter den Gefrierpunkt, gefriert die Lösung nicht vollständig. Es bilden sich Kristalle aus purem Eis, die Salzkonzentration in der Restlösung erhöht sich und ihr Gefrierpunkt wird weiter verringert.

Bis zum Erreichen der Eutektikumstemperatur (-21,2 °C bei NaCl-Lösung) liegen Einschlüsse nicht gefrorener Restlösung im Eis vor. Die Einschlüsse verringern die Festigkeit des Eises. Thermische Spannungen können so zur Ausbildung von Rissen führen, welche sich in den Beton fortsetzen (vgl. Abb. 1) und zum Abwittern der Oberfläche führen können [5].

Reines Wasser gefriert bei 0 °C. Seine Zugfestigkeit ist hoch genug, um die thermisch bedingten Spannungen bis -20 °C rissfrei aufzunehmen [5]. Eine gefrorene, höher konzentrierte Salzlösung (z.B. 6 % NaCl) hat eine zu geringe Festigkeit, um Spannungen aufzubauen, die den Beton schädigen. Das Modell erklärt so das Pessimum der Tausalzkonzentration mit den mechanischen Eigenschaften des Eises in Abhängigkeit vom Salzgehalt [5].

Dem Modell liegt eine umfassende theoretische Betrachtung zu Grunde, die in sich plausibel erscheint. Wichtige Eingangsgrößen in der Modellbildung sind jedoch kritisch zu hinterfragen, insbesondere die Zugfestigkeit des Eises in Abhängigkeit vom Anteil der ungefrorenen Restlösung. Hierfür nutzten Valenza und Scherer die Ringzugfestigkeit nach [9] und später die Biegezugfestigkeit [10] von Meereis nach [11]. Besser wäre die Verwendung der zentrischen Zugfestigkeit von Eis, welche jedoch mit 0,2 bis 0,8 MPa [12] zu gering ist, um bei den Modellberechnungen plausible Ergebnisse zu ergeben.

Weiterhin wurde nicht berücksichtigt, dass beim Gefrieren einer Salzlösung mit einem einaxial gerichteten Temperaturgradienten die ungefrorenen Bereiche mit stärker konzentrierter Restlösung zu den Regionen mit höherer Temperatur wandern [13]. Dies geschieht mit Geschwindigkeiten von ca. 2 µm/s [14]. In einer Frost-Tausalz-Prüfung mit Eisdicken von 5 mm könnte theoretisch die gesamte ungefrorene Restlösung aus der Eisschicht hin zur Betonoberfläche verdrängt werden. Die Eigenschaften des Eises ändern sich entsprechend.

2.2. Cryogenic Suction-Modell

Lindmark [15] verband in seinem Modell die Theorie des osmotischen Wachstums von Eislinsen in Beton [16] mit Aspekten der Frosthebung in Böden. Sein Modell wurde später von Liu und Hansen [17] aufgegriffen, welche dafür die Bezeichnung „Cryogenic Suction“ (dt. Kryogenes Saugen) einführten.

Wenn bei Frost Eislinsen in den Kapillaren des Betons wachsen, dann entziehen sie dem umgebenden Zementstein Porenlösung, bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellt. Der Zementstein ist also bestrebt Feuchtigkeit aufzunehmen. Die Feuchtezufuhr erfolgt gemäß dem Modell durch noch ungefrorene Restlösung in der Eisschicht an der Betonoberfläche (vgl. Abb. 2). Die Lösung wird vom Zementstein aufgesaugt und die Eislinsen im oberflächennahen Bereich können weiter wachsen. In dieser Schicht herrschen somit ähnliche Bedingungen vor wie bei der Frosthebung von Böden [15]. Nach [17] resultiert daraus eine Expansion der oberflächennahen Zementsteinschicht, während der tieferliegende Beton beim Gefrieren schwindet. Die entstehenden Spannungszustände sollen Abwitterungen verursachen.

Abb. 2: Flüssigkeitszufuhr (ungefrorene, hoch-konzentrierte Anteile der Tausalzlösung) zu einer Eislinse, nach [15, 17]

Die Konzentration der Tausalzlösung beeinflusst nicht nur den Anteil ungefrorener Restlösung in Abhängigkeit von der Temperatur. Wenn Salzionen in den Zementstein eindringen, dann erniedrigen sie zudem den Gefrierpunkt der Porenlösung in diesem Bereich. Dieser Effekt könnte dominant werden, wenn Tausalzlösungen mit Konzentrationen > 3 % NaCl eingesetzt werden. Nach [15] ist dies die Ursache für das Pessimum der Tausalzkonzentration.

2.3 Brine Rejection-Modell

Das Brine Rejection-Modell (dt. Soleabsonderung) wurde 2015 von Yener [18] aufgestellt. Es basiert auf einer ähnlichen Phänomenologie wie das Glue Spall-Modell, betrachtet aber zusätzlich die Solemigration in gefrorener Tausalzlösung. Diese stellt den Kern seiner Schadenstheorie dar.

In einer Eisschicht aus gefrorener Tausalzlösung migrieren die Einschlüsse aus ungefrorener, höher konzentrierter Restlösung zu wärmeren Bereichen; bei einaxialer Frostbelastung von außen in Richtung Betonoberfläche. Bei geringer Sättigung wird die Lösung vom Beton aufgenommen. Ist die Betonoberfläche nach einigen Frost-Tauwechseln gesättigt, kann die Lösung nicht entweichen, da die Eisschicht einen Verbund zum Beton ausbildet. Im Ergebnis soll sich ein hydraulischer Druck in der Restlösung einstellen und ein Abheben der Eisschicht verursachen, wobei anhaftender Zementstein abwittert [18].

Abb. 3: Schematische Darstellung des Brine Rejection – Mechanismus, nach [18]

Das Pessimum der Tausalzkonzentration erklärt Yener damit, dass in einer höher konzentrierten Tausalzlösung ein Netzwerk aus ungefrorener Restlösung einen Druckausgleich in der Flüssigkeit ermöglicht. Bei geringer Konzentration ist der Anteil der flüssigen Phase zu gering für einen Druckaufbau [18].

3. Dokumentierte experimentelle Überprüfung der Modellvorstellungen

Die **Glue spall** Theorie wurde überwiegend in modellhaften Versuchen an dünnen Zementsteinplatten überprüft, auf denen verschiedene Lösungen gefroren wurden. Beim Gefrieren von Wasser wurde ein Aufschüsseln der Zementsteinplatte beobachtet, ohne dass Risse im Eiskörper auftraten.

Beim Gefrieren einer Tausalzlösung mit 3 % NaCl trat hingegen kein Aufschüsseln auf, da die Spannung in der Eisschicht (vermutlich) durch Rissbildung entspannt wurde [5]. In Berechnungen zur Rissinduzierung und zum Rissverlauf in den Beton konnten Valenza und Scherer aufzeigen, dass mit steigender Eisschichtdicke die Risstiefe ansteigt und somit die Abwitterungen verstärkt werden sollten [19]. Die theoretische Abhängigkeit der Abwitterungsintensität von der Eisschichtdicke wurde in [20-22] zur Überprüfung des Glue Spall-Modells genutzt. In Frost-Tausalzprüfungen an Mörteln und Beton traten tendenziell höhere Abwitterungsmengen bei steigender Eisschichtdicke auf.

Lindmark überprüfte seine Theorie (**Cryogenic suction**), indem er Mörtelscheiben (mit und ohne Luftporen) in tiefgekühlten NaCl-Lösungen einlagerte. Die Lagerungstemperaturen (-6 / -10 / -16 °C) entsprachen (überwiegend) den Gefrierpunkten der NaCl-Lösungen (6,6 / 14,4 / 19,7 %). Grundidee der Versuche war, eine Eisbildung in den Mörteln zu provozieren und gleichzeitig eine Feuchtezufuhr von außen zu gewährleisten [15].

Die in den tiefgekühlten Lösungen gelagerten Mörtelscheiben wurden zu verschiedenen Zeitpunkten gewogen. Eine Gewichtszunahme zeigte dabei ein Eiswachstum in der Probe an, welches von der äußeren Lösung unterstützt wurde. Lindmark konnte so wesentliche Punkte seiner Theorie bestätigen. Die Mörtel ohne Luftporen wurden so stark geschädigt, dass diese Messungen nicht verwertbar waren. An Mörteln mit Luftporen zeigte sich, das (a) mit niedrigerer Lagerungstemperatur und (b) mit niedrigerer Salzkonzentration im Mörtel, die Gewichtszunahme stärker ausgeprägt ist [15].

Ein Schwachpunkt von Lindmarks [15] Versuchsaufbau war, dass die Mörtelscheiben schockartig gekühlt wurden, was vermutlich zu einer unrealistisch hohen Beanspruchung führte. Die Mörtel ohne Luftporen wiesen zudem vor der Prüfung Sättigungsgrade von fast 100 % auf, so dass das Gefrieren dieser Mörtel zwangsläufig zu einer starken Schädigung führen musste. Nichtsdestotrotz zeigen diese Modellversuche, dass eine äußere Feuchtezufuhr während der Frostphase (also bei unter 0 °C) zu einem verstärkten Eiswachstum in der Probe führen kann.

Liu und Hansen [17] untersuchten den Einfluss der äußeren Feuchtezufuhr mittels Tieftemperaturdilatometrie. Die Feuchte wurde dabei über an der Probe anliegende Schwämme zugeführt, die mit unterschiedlich konzentrierten Tausalzlösungen vorgesättigt waren. Mit Tausalzlösung traten Dehnungen im Tieftemperaturbereich auf, bei Zufuhr von reinem Wasser ein Frostschwinden. Das Pessimum der Tausalzkonzentration konnte mit diesen Versuchen allerdings nicht völlig zufriedenstellend erklärt werden.

Zum **Brine rejection** Modell [18] wurden keine Nachweise veröffentlicht.

3.2 Eigene Untersuchungen und Ergebnisse

Im Rahmen eigener Untersuchungen sollten grundlegende Annahmen der Schadenstheorien mittels etablierter Frost-Tausalz-Prüfungen für Beton überprüft werden. Dazu wurde der Einfluss unterschiedlicher Tausalzkonzentrationen auf die Schädigungsintensität untersucht, da die Lösungskonzentration einen wichtigen Parameter in den Modellen darstellt. Solche Untersuchungen wurden zwar schon vielfach durchgeführt, aber meist nicht bei abgestuften Konzentrationen unterhalb von 3 M.-% NaCl. Ergebnisse aus [23, 24] deuten darauf hin, dass die pessimale Tausalz-konzentration im Bereich unterhalb von 3 M.-% NaCl liegen kann.

Die Frost-Tausalz-Prüfungen erfolgten im CDF-Test an einem Luftporenbeton (3,5 bis 5,5 Vol.-% LP) unter Variation der NaCl-Konzentrationen. Nach Vorversuchen (CDF_NaCl_Pre 1 bzw. 2 in Abb. 4, li) wurde eine Abstufung von 0/ 0,1/ 0,5/ 1,5 und 3,0 % NaCl festgelegt. Weitere Angaben enthält [22]. Die Proben wurden bis zum 7 Tag in Wasser und dann 21 Tage im Klima 20/65 vorgelagert. Weitere Proben wurden nach der Wasserlagerung in Folie gewickelt, um einen höhere Sättigung vor dem kapillaren Saugen einzustellen. Das kapillare Saugen erfolgte mit den NaCl-Konzentrationen, die auch bei der Befrostung genutzt wurden.

Abb. 4: Einfluss der Frost-Tausalzkonzentration auf die Abwitterungsmenge nach 28 Frost-Tau-Wechseln im CDF-Test. Links - Standardvorlagerung, rechts – Vorlagerung in Folie.

Das Pessimum bei 3,0 M.-% NaCl konnte nicht bestätigt werden. Stattdessen trat ein relativ einheitlicher Schädigungsgrad im Bereich von 0,5 – 3,0 M.-% NaCl auf, mit einer Tendenz zur höchsten Schädigung bei 0,5 M.-% NaCl mit Standardvorlagerung (vgl. Abb. 4, li) bzw. bei 1,5 M.-% NaCl mit Vorlagerung in Folie (vgl. Abb 4., re). Zudem war bei der Vorlagerung in Folie das Niveau der Abwitterungen durch die stärkere Ausgangsfeuchte der Proben deutlich erhöht.

Das Glue Spall-Modell bildet eine entsprechende Sensibilität bei niedrigen Tausalzkonzentrationen ab, da die Zugfestigkeit des Eises [9] bei sehr geringen Konzentrationen stark abfällt. Dem Modell widerspricht aber die relativ hohe Abwitterungsmenge bei ≥6 M.-% NaCl (Abb. 4, li). Bei -20 °C weist Tausalzlösung in diesem Konzentrationsbereich keine Zugfestigkeit mehr auf. Auch nach dem Brine Rejection-Modell dürften keine Abwitterungen auftreten.

Die Tendenz zu einem höheren NaCl-Pessimum bei Vorlagerung in Folie steht in Einklang mit dem Modell von Lindmark [15], denn die Proben konnten aufgrund des höheren Feuchtegehaltes weniger Prüflösung beim kapillaren Saugen aufnehmen. Dementsprechend wurden auch weniger Chloridionen vor dem ersten Gefrieren aufgenommen. Die Eisbildung im oberflächennahen Zementstein ist daher weniger stark beeinträchtigt und das Eindringen von NaCl während der CDF-Prüfung sollte besser kompensiert werden können.

Weitere Untersuchungen erfolgten mittels Tieftemperatur-Differential-kalorimetrie (DSC) an wassergesättigtem Zementstein. Nach dem Einwiegen in Aluminiumtiegel wurde ein Tropfen Wasser oder 19,7 %ige NaCl-Lösung (Gefrierpunkt -16°C) auf die Probe gegeben sowie eine geringe Menge Metaldehydpulver als Keimbildner für die Eisbildung aufgestreut. Die Tiegel wurden anschließend verschlossen. Die Proben wurden drei Frost-Tau-Wechseln zwischen -14 und +20 °C mit einer Kühl- und Heizrate von 10 K/min ausgesetzt. Bei -14°C wurde diese Temperatur für 10 min gehalten, um ein weiteres Eiswachstum im Zementstein zu ermöglichen. Die Analysen erfolgten mit einer DSC Polyma 214 (Netzsch) mit Intracooler. Bei der unteren Temperaturgrenze von -14 °C wurde ein Gefrieren der NaCl-Lösung auf der Probe vermieden. Abb. 5 zeigt den Wärmestrom und den Temperaturverlauf der wasserbeaufschlagten Probe in der Tauphase der Frost-Tauzyklen.

Abb. 5: Ergebnisse der Tieftemperatur-DSC Messungen am Zementstein mit Wasser, 3 Frost-Tau-Zyklen, nur Tauphasen sind dargestellt

Bei -10 °C setzt der Schmelzvorgang des Eises im Zementstein ein. Ab ca. 0 °C steigt der Wärmestrom (auch erkennbar am Abknicken der Temperaturkurve), durch das Schmelzen des makroskopischen Eises auf der Probe deutlich an. Die Schmelzenthalpien sind bei den drei Frost-Tauzyklen vergleichbar ausgeprägt. Die beim Gefrieren gebildete Eismenge bleibt offensichtlich gleich.

Abb. 6 zeigt den Wärmestrom und den Temperaturverlauf der Probe mit 19,7 %iger NaCl-Lösung in der Tauphase der Frost-Tauzyklen. Der Wärmestrom infolge des Tauprozesses ist deutlich geringer ausgeprägt (Skalierung y-Achse Wärmestrom beachten). Die Schmelzvorgänge setzen bei -14 °C ein und sind bei Erreichen von 0 °C weitgehend abgeschlossen.

Abb. 6: Ergebnisse der Tieftemperatur-DSC Messungen am Zementstein mit 19,7 %iger NaCl-Lösung, 3 Frost-Tau-Zyklen, nur Tauphasen sind dargestellt

Auffällig ist die mit steigender Anzahl Frost-Tau-Wechsel zunehmende Schmelzenthalpie. Diese deutet auf eine sukzessiv zunehmende Eismenge beim Gefrieren hin, was auf die Aufnahme der NaCl-Lösung durch den Zementstein zurückzuführen ist. Die Messungen bestätigen damit den Vorgang des „kryogenen Saugens“ (Modell Lindmark [15]).

4. Zusammenfassung

Für den Frost-Tausalz-Angriff auf Beton existiert eine Reihe von Schadensmodellen. Drei aktuelle Modelle nehmen für sich in Anspruch, den Schadensmechanismus und insbesondere den Einfluss niedrig konzentrierter Tausalzlösungen auf den Schädigungsgrad gut abbilden zu können. Das Glue Spall-Modell [5] sowie das Cryogenic Suction-Modell [15, 17] bieten plausible Ansätze. In Untersuchungen konnten einige Modellvorstellungen bestätigt werden, insbesondere der Prozess des „kryogenen Saugens“. Ob dieser Vorgang oder die mechanische Glue Spall-Belastung tatsächlich schadensauslösend sind, kann anhand der Untersuchungen jedoch noch nicht zweifelsfrei bestätigt oder ausgeschlossen werden. Das Brine Rejection-Modell [18] zeigt wichtige Prozesse auf, die für die Schädigung bei einem Frost-Tausalz-Angriff relevant sein können. Als allein stehendes Modell ist es eher nicht geeignet.

Literatur

[1] Powers, T.C.: A working hypothesis for further studies of frost resistance of concrete. Journal of the American Concrete Institute, Jahrgang 41, S. 245-272, 1945.

[2] Powers, T.C.: Freezing Effects in Concrete. ACI Special Publication SP-47, American Concrete Institute, S.1-11, 1975.

[3] Everett, D.H.: The thermodynamics of frost damage to porous solids. Transactions of the Faraday Society, Jahrgang 57, S. 1541-1551, 1961.

[4] Setzer, M.J.: Development of the micro-ice-lens model. 2nd International RILEM Workshop on Frost resistance of Concrete, S. 133-145, 2002.

[5] Valenza, J.J.; Scherer, G.W.: Mechanism for salt scaling. Journal of the American Ceramic Society, Jahrgang 89, Heft 4, S. 1161-1179, 2006.

[6] Gulati, S.T., Hagy, H.E.: Analysis and Measurement of Glue-Spall Stresses in Glass-Epoxy Bonds. Journal of the American Ceramic Society, Jahrgang 65, Heft 1, S. 1-5, 1982.
[7] Pounder, E.R.: Kapitel 7 - The Thermal and Electrical Properties of Ice. The Physics of Ice, S. 116-132, Pergamon Verlag, 1965.
[8] Mindess, S.; Young, J.F.: Concrete. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1981.
[9] Weeks, W.F.: Studies of salt ice I: The tensile strength of NaCl ice. US CRREL Research Report 80, 1961.
[10] Sun, Z.; Scherer, G.W.: Effect of air voids on salt scaling and internal freezing. Cement and Concrete Research, Jahrgang 40, Heft 2, S. 260-270, 2010.
[11] Timco, G.W.; O'Brien, S.: Flexural strength equation for sea ice. Cold Regions Science and Technology, Jahrgang 22, Heft 3, S. 285-298, 1994.
[12] Timco, G.W.; Weeks, W.F.: A review of the engineering properties of sea ice. Cold Regions Science and Technology, Jahrgang 60, Heft 2, S. 107-129, 2010.
[13] Whitman, W.G.: Elimination of salt from sea-water ice. American Journal of Science, Jahrgang. 11, Heft 62, S. 126-132. 1926.
[14] Cruz Jr., C.: Microscopic observations of internal frost damage and salt scaling. Dissertation, University of California, Berkeley, 2008.
[15] Lindmark, S.: Mechanisms of salt frost scaling on Portland cement-bound materials: studies and hypothesis. Dissertation, Lund University, 1998.
[16] Powers, T.C.; Helmuth, R.A.: Theory of volume changes in hardened Portland cement paste during freezing. Proceedings of the Highway Research Board, Jahrgang 32, S. 285-297, 1953.
[17] Liu, Z.; Hansen, W.: A hypothesis for salt frost scaling in cementitious materials. Journal of Advanced Concrete Technology, Jahrgang 13, Heft 9, S. 403-414, 2015.
[18] Yener, E.: A new frost salt scaling mechanism for concrete pavements based on brine rejection from ice layer adhered to concrete surface. Road Materials and Pavement Design, Jahrgang 16, Heft 1, S. 89-100, 2015.
[19] Valenza, J.J.: Mechanism for salt scaling. Dissertation, Princeton University, 2005.
[20] Tremblay, M.H.; Lory, F.; et al.: Ability of the glue spall model to account for the de-icer salt scaling deterioration of concrete. 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, Canada, 2007.
[21] Çopuroğlu, O.; Schlangen, E.: Modeling of frost salt scaling. Cement and Concrete Research, Jahrgang 38, Heft 1, S. 27-39, 2008.
[22] Müller, M.; Ludwig, H.-M.: „Glue spall“ – Ein geeignetes Modell für den Frost-Tausalz-Angriff? Beiträge zur 5. DAfStb-Jahrestagung mit 58. Forschungskolloquium, Band 1, S.1-12, 2017.
[23] Setzer, M.J.; Keck, H.-J.; et al.: Entwicklung eines Prüfverfahrens für Beton in der Expositionsklasse XF2. Schlussbericht zum Forschungsprojekt FE 15.367/2002/DRB. Bundesanstalt für Straßenwesen, Bericht Nummer B 56, 2007.
[24] Liu, Z.: Frost Deterioration in Concrete due to Deicing Salt Exposure: Mechanism, Mitigation and Conceptual Surface Scaling Model. Dissertation, Univ. of Michigan, 2014.

Ansprechpartner

Dipl.-Ing. Matthias Müller,
Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig
Bauhaus-Universität Weimar,
F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Coudraystr. 11, D-99421 Weimar

Kontakt: matthias.mueller@uni-weimar.de

UDC 691; 691: 621.1

Yu.A. GONCHAROV[1], engineer, chairman of the Board of Directors,
G.G. DUBROVINA[1], engineer, technical adviser (dubrovina_gg@mail.ru);
S.D. Shnypko[2], head of laboratory (stak@tisi.by)

[1] OJSC "BELGIPS" (24 Kozlova St., Minsk, 220037, Republic of Belarus)
[2] CJSC "Technical Institute for Certification and Testing" (Minina St. 15, Minsk, 220014, Republic of Belarus)

Efficiency of using gypsum materials for sound and noise insulation of premises.

The problem of acoustic pollution of the environment stands alongside with such global problems of modern ecology as the ozone layer, radioactive waste, greenhouse effect. Increased noise affects the nervous and cardiovascular system, causes irritation, fatigue, aggression. Increased noise is a harmful physical environmental factor, the impact of which on people under certain conditions can lead to a disease or persistent performance decrement (1, 10, 11). When silence starts to frighten a person, psychoacousticians make the diagnosis of "noise sickness".

Not in the power of builders to provide cities with noiseless transport, but to design new and reconstruct old buildings in which we will feel acoustically comfortable is our responsibility. It is necessary that each person rightfully considered "his house as his fortress", through the walls of which no extraneous undesirable and annoying sounds can penetrate.

Due to the large number of people constantly exposed to noise, their response was assigned with an averaged value, and the assessment level index *L*r was chosen as a numerical value of noise for the purpose of determining the degree of irritation with respect to the public masses. The assessment level is defined in the ISO standard 1996-2 (2). This parameter represents the amount of noise exposure adjusted to take into account the known factors that increase the degree of irritation. The main parameter is the A-weighted equivalent of the continuous sound pressure level or L_{Aeq} (3).

The formula for calculating the assessment level is as follows:

$$L_{\mathrm{r}} = L_{\mathrm{Aeq}} + K_1 + K_T + K_R + K_S$$

where:

K_1 – correction for impulses;

K_T – correction for tone and information content;

K_R – correction for daytime;

K_S – correction (positive or negative) for some sources and situations.

According to the international standard ISO 1996-2, the assessment level is determined depending on the time intervals associated with the characteristics of the source/sources and the receiver/receivers.

The dimensions of the corrections and the measurement methods differ in each country; however there are basic principles for their determination.

The main building-acoustic measures for noise protection are sound insulation, sound absorption and noise shielding. In specific cases, these methods can be implemented using gypsum partition blocks (4).

The causes of noise in the buildings are internal (engineering and sanitary facilities, loud music, dances, etc.) and external sources (transport, noise of industrial enterprises, etc.).

Gypsum partition blocks can solve the soundproofing problems of all noise types: air (sound vibrations, propagate in the air), impact (sound vibrations, arise during mechanical action on the floor or intermediate floor) and structure-borne noise (sound vibrations, propagate in the structure material). Transmission of air sound through enclosing structures occurs:

- directly through the pores and leaks in the connections of various enclosures;
- through the oscillations arising in partitions, glasses, etc. under the influence of sound waves;
- indirectly through bypasses, i.e. the sonically weakest sections of the enclosures of the building structures.

In the 1990s, the acoustic gypsum blocks, previously produced by OJSC "BELGIPS", improved the sound and made an ideal balance of the reverberations of the concert hall of the National Academic Concert Orchestra of Belarus directed by M.Finberg. The gypsum blocks provided sound reflection and sound absorption in the required ratio.

The regulatory requirements for sound insulation of enclosing structures in the Republic of Belarus have only approached European standards.

The standardized indicators of sound insulation are as follows (5):

a) Structure airborne sound insulation index R_w, dB;

b) Index of reduced impact noise level L_{nw}, dB (for intermediate floor);

c) Sound insulation of external enclosing structures (including windows, glazing) $R_{A\ tran}$, dBA.

The structure airborne sound insulation index R_w, dB, is determined by comparing the calculated or measured airborne noise insulation frequency response with the estimated curve in Figure 1, using the following formula:

$$R_w = 52 + \Delta, \text{ dB}$$

where 52 is the ordinate of the estimated curve at a frequency of 500 Hz, dB;
Δ is the value by which the estimated curve is shifted, dB.

Fig.1 Estimated curve of airborne noise insulation.

In accordance with the Technical Code of Common Practice TKP 45-2.04-154-2009 [5], the design task establishes the category of the building according to noise, depending on the conditions of residence and work. Category A - highly comfortable conditions, category B - comfortable conditions, category C - maximum permissible conditions.

The standard values of airborne noise insulation indices $R_{w\ norm}$, dB, for inter-apartment walls and partitions of residential buildings according to Table 9.2 of TKP 45-2.04-154-2009 are given in Table 1.

Table 1

Name and location of the structure, category by residence and work conditions	Airborne noise insulation index $R_{w\ norm}$, dB
Walls and partitions between apartments, between apartment rooms and staircases, halls, corridors, vestibules:	
- Category A	54
- Category B	52
- Category C	50

Subjective assessment of speech understanding at the background noise level of 30 dBA and for different sound insulation of partitions is presented in Table 2.

Table 2

Understandability of speech	Required sound insulation, dB with background noise of 30 dBA
Not audible	57
Audible, but not understandable	47
Partially understandable	42
Well understandable	32

Analysing the data of Table 1 and Table 2, we understand that living in a Category A sound insulation apartment when we want to "fall into" a sweet dream, and our neighbours want to calmly discuss their problems in a room adjacent to our bedroom, then we will yet hear them. Therefore, one should strive at the design and construction of residential buildings to the "ideal" sound insulation index of 57 dB for the inter-apartment partition.

CJSC "Technical Institute for Certification and Testing" in cooperation with OJSC "BELGIPS" in its laboratory of acoustics and vibration carried out studies of the sound-insulating ability (12,13) of single-layer (17) and double-layer partitions of various structures made of gypsum partition blocks with moisture-resistant gypsum board (MRGB) facing and without facing, Figure 2.

Figure 2 - Laboratory measurements of sound insulation

The studies were carried out in reverberation chambers with bevelled ceilings and walls, the adjacent horizontally low-level chamber (LLC) and high-level chamber (HLC) with a volume of 79 m^3 and 66 m^3, respectively. The area of the test sample of the partition was 9 m^2. The diagram of installation of the partition fragment and the place of installation of the sound source and microphones during sound insulation testing are presented in Figure 3.

We tested single-layer partitions made of gypsum blocks with dimensions of 667x500x80 mm with a density of 1200 kg/m^3 with: gypsum plaster; 12.5 mm thick moisture-resistant gypsum board (MRGB) facing glued on one side of the partition; 12.5 mm thick moisture-resistant gypsum board (MRGB) facing glued on both sides of the partition. The partition design is shown in Figure 4.

Figure 3- Location of the test sample, sound source, measurement points

Figure 4 - Designs of test single-layer partitions

The measured frequency responses of the airborne noise insulation for single-layer partitions are shown in Figure 5.

Figure 5

The sound insulation capacity of the partitions made of gypsum partition blocks was:

- 41 dB with gypsum plaster;
- 44 dB with MRGB facing on one side of the partition;
- 46 dB with MRGB facing on both sides of the partition.

According to the test results, it was established that the greatest increase in the sound insulation capacity of 80 mm thick single-layer partitions made of gypsum blocks with dimensions of 667x500x80 mm with a density of 1200 kg/m^3 occurs when MRGB facing is applied on both sides.

According to Table 9.2 [5], by the sound insulation index, single-layer partitions made of 1200 kg/m^3 gypsum blocks with a one-sided (R_w = 44 dB) or double-sided (R_w = 46 dB) MRGB facing of 12.5 mm thickness can be used as

- interior partitions in apartment houses;
- partitions between working rooms in buildings for research, design and public organizations, administrative and household buildings of industrial enterprises.

Single-layer partitions with double-sided MRGB facing (R_w = 46 dB) can also be used as partitions between the working rooms of administrative buildings, offices of category B - maximum permissible conditions for work and category C - comfortable working conditions.

When designing, it is possible to regulate the sound insulation index by applying another design of the partition made of gypsum blocks. An example of a sound-insulating partition is a two-layer structure made of gypsum partition blocks.

The designs of the double-layer partitions are shown in Figure 6: the partition of gypsum blocks measuring 667x500x80 mm with a density of 1200 kg/m^3 with 50 mm inter-layer air gap and 12.5 mm thick MRGB facing glued on one side of the partition and the partition of gypsum blocks measuring 667x500x80 mm with a density of 1200 kg/m^{3}s with 50 mm inter-layer air gap and 12.5 mm thick MRGB facing glued on both sides of the partition.

Figure 6 - Designs of test double-layer partitions

The measured frequency responses of the airborne noise insulation by double-layer partitions are shown in Figure 7.

Figure 7

The sound insulation capacity of a double-layer partition of gypsum blocks measuring 667x500x80 mm with a density of 1200 kg/m^3 with 50 mm inter-layer air gap and 12.5 mm thick MRGB facing glued on one side of the partition was 53 dB, with MRGB facing on both sides - 54 dB.

According to Table 9.2 [5], by the sound insulation index, the double-layer partitions with 50 mm inter-layer air gap made of 1200 kg/m^3 gypsum blocks with a one-sided (R_w = 53 dB) or double-sided (R_w = 54 dB) MRGB facing of 12.5 mm thickness can be used as:

- inter-apartment partitions in apartment houses;
- partitions between rooms of the hotel;
- partitions between the working rooms of administrative buildings, offices;
- partitions between working rooms in buildings for research, design and public organizations, administrative and household buildings of industrial enterprises;
- partitions between wards and offices in health care buildings;
- partitions between classes in educational institutions buildings;
- partitions between group rooms, bedrooms in preschool institutions.

The acoustic effect of single-layer a) and double-layer b) partition is presented in Figure 8 (6).

1 - Air sound incident on the insulating structure;
2 - Sound passed into an insulated room;
3 - Sound vibration;
4 - Air sound generated by sound vibration.

Figure 8 - Acoustic effect of single-layer a) and double-layer b) partitions

The increase in the sound-insulating properties of the partition is achieved due to (7):

- correct architectural and planning solution;
- increase in density and, accordingly, in mass of the gypsum board;
- increase in internal losses in the double-layer partition.

Regulation of sound insulation of the partition made of the gypsum blocks is possible both by changing the dimensions of the air gap and using mineral wool boards with high acoustic properties in the air gap and the partition support means. The intro-

duction of an elastic gasket, see Figure 9, allows to seal joints, reduce the penetration of sound through structural joints and absorb the vibration.

Figure 9 – Design solution of a double-layer partition

Without rigid connections, the gypsum board partitions are effective not only with regard to the noise passing through the partition itself, but also to the noise transmitted from the side partitions and intermediate floor [8].

Figure 10 shows the frequency responses of the airborne noise insulation for a single-layer partition made of gypsum blocks measuring 667x500x80 mm with a density of 1200 kg/m^3 with gypsum plaster measured in laboratory conditions and calculated in accordance with the procedure of TKP 45-2.04-127-2009 [9].

Figure 10 - Measured and calculated frequency responses of airborne noise insulation by single-layer partition

The calculated sound insulation values of the partition are much lower than the measured values in the low-frequency range of 100-315 Hz. In the rest of the specified frequency range, the calculated values of the partition sound insulation are higher than the values measured in the laboratory conditions. The partition sound insulation index is $R_{w\,meas} = R_{w\,calc} = 41$ dB.

Hence it follows that when designing single-layer partitions of the gypsum blocks of various thicknesses, it is possible to pre-calculate the sound insulation index of the partition in accordance with [9] for comparison with the required (specified) index. The frequency response of the sound insulation capacity of the partition should be determined by instrumental means.

The sound insulation capacity of double-layer partitions of various designs made of gypsum blocks should be determined only by instrumental means.

References:

1. Krutikov V.N., Bregadze Yu.I., Kruglov A.B. *Entsiklopediya: kontrol' fizicheskikh faktorov okruzhayushchey sredy, opasnykh dlya cheloveka* [Encyclopedia: control of physical environmental factors that are dangerous to humans]. - M.: IPK IZ-DATELSTVO STANDARTOV Publ., 2003. Ch. 1.
2. ISO 1996-2: 2007 Acoustics. Description, measurement and evaluation of environmental noise. Part 2. Determination of environmental noise levels
3. Environmental Noise. Booklet of Brüel & Kjær company, Moscow, 2002.
4. Goncharov Yu.A., Dubrovina G.G. Gubskaya A.G., Burianov A.F. *Gipsovyye materialy i izdeliya novogo pokoleniya.Otsenka energoeffektivnosti* [Gypsum materials and products of new generation. Evaluation of energy efficiency]. - Minsk, 2016.
5. TKP 45-2.04-154-2009 Technical code of the established practice of the Republic of Belarus. Noise protection. Building design standards.
6.Gips –Wandbauplatten. Grundlagen fur der Massiven Trockenbau, Broschüre VG-ORTH GmbH & Co. KG,2011
7. Schallschutz.Grundlagen Besonderheiten im Bestand. Fallbeispiele
Von Dipl.-Ing. (FH) Bauphysik Philipp Park
Hochschule München Architektur Fachgebiet Klimadesign LB Dipl.-Ing. (FH) Bauphysik Philipp Park – 13. Januar 2011 /Seite 1.
8. Typical building structures, products and units. Series B 1.031.9-2.09.1-17 Partitions of gypsum blocks for residential and public buildings. Issue 1. Working drawings, assembly units.
9. TKP 45-2.04-127-2009 Technical code of the established practice of the Republic of Belarus. Construction of buildings and structures. Rules for the design of sound insulation and sound absorption.
10. GOST 12.1.003-83. Occupational safety standards system. Noise. General safety requirements.
11. Sanitary regulations, rules and hygienic standards. Noise at workplaces, in vehicles, in residential, public buildings and within residential development, approved by the Decree of the Ministry of Health of the Republic of Belarus of 16.11.2011. №115.
12. STB EN ISO 10140-2-2013 State standard of the Republic of Belarus. Acoustics. Laboratory measurements of sound insulation of building structures and products. Part 2. Measurement of airborne noise insulation.
13. STB EN ISO 10140-4-2013 State standard of the Republic of Belarus. Acoustics. Laboratory measurements of sound insulation of building structures and products. Part 4. Methods of measurement and requirements.
17. Buryanov A.F. *Effektivnyye gipsovyye materialy dlya ustroystva mezhkomnatnykh peregorodok*, Stroitel'nyye materialy [Effective gypsum materials for the device of interior partitions // Building Materials], journal, 2008, No. 8, P. 30-32

Flohr, A.; Vogt, F.; Osburg, A.

Instandsetzung und –haltung historischer Betonkonstruktionen

1. Einleitung

Die Instandsetzung und -haltung historischer Betonkonstruktionen wie Industriedenkmäler und Ingenieurbauten des späten 19. und frühen 20. Jahrhunderts, stellt an Planer, Restauratoren und Ingenieure, aber auch Handwerker zahlreiche, z.T. sehr komplexe und große Anforderungen. Die Maßnahmen haben dabei heutzutage nicht mehr ausschließlich den Erhalt bzw. die Wiederherstellung der Tragfähigkeit des entsprechenden Bauteils zum Ziel, vielmehr steht die z.T. denkmalgerechte Rekonstruktion und Konservierung der historischen Betonstrukturen im Vordergrund, wobei auf eine möglichst originalgetreue Nachbildung des ursprünglichen Erscheinungsbildes besonderes Augenmerk gelegt wird. Dazu wurden im Rahmen des Forschungsprojektes nuBau-Transfer „Methoden zur Entwicklung und Applikation innovativer, funktionaler Materialien für die Bauwerksinstandsetzung“ unterschiedliche Strategien erarbeitet. Diese beinhaltetem unter anderem gezielte Materialentwicklungen und -optimierungen, aber auch die Erprobung und Etablierung unterschiedlicher Herstellungs- und Verarbeitungsmethoden. Eine weitere Herausforderung war dabei die Berücksichtigung der geltenden Bestimmungen der Instandhaltungsrichtlinie und der ZTV-Ing, ohne dabei die Anforderungen der Denkmalpflege zu vernachlässigen.

2. PSCC

Selbstverdichtende Beton (SVB oder Self-Compacting Concrete - SCC) ist mittlerweile ein etablierter und vor allem praxisrelevanter Sonderbeton. Grundsätzlich werden drei Typen unterschieden: der Mehlkorn-Typ, der Stabilisierer-Typ und der Kombinations-Typ. Neben dem Neubau, vor allem bei der Realisierung von anspruchsvollen Ingenieurbauwerken mit komplizierter Geometrie, kann selbstverdichtender Beton auch für verschiedene Anwendungsbereiche bei der Sanierung von Bauwerken eingesetzt werden. Durch seine Fließfähigkeit ist er in der Lage, enge Schalungszwischenräume auszufüllen und filigrane Oberflächenstrukturen abzubilden. Entscheidend für die Anwendung als Sanierungs- bzw. Instandsetzungsmaterial sind eine hohe Dauerhaftigkeit gegenüber den relevanten Einflüssen und ein guter Haftverbund zur bestehenden Bausubstanz. Da sich die Zugabe von Polymeren zu Mörteln und Beton i. d. R. auf beide Anforderungen positiv auswirkt, ist es naheliegend, polymermodifizierte selbstverdichtende Betone (Polymermodified Self-Compacting Concrete – PSCC) für bestimmte Instandsetzungsmaßnahmen zu entwickeln und anzuwenden.
Zunächst wurde ein PSCC des Mehlkorn-Typs nach dem Konzept von Okamura entworfen. Der Bindemittelleim setzt sich dabei im Wesentlichen aus den Komponenten Zement, Gesteinsmehl, Polymer, Wasser und Zusatzmitteln zusammen.
Erste Untersuchungsansätze wurden mit einem CEM I 42,5 R, einem CEM III/B 42,5 N und einem CEM III/B 32,5 N durchgeführt. Der Zementgehalt wurde auf ein für einen Mehlkorn-Typ-SCC relativ geringeres Niveau von 400 kg/m³ festgelegt. Als Gesteinsmehl wurde Kalksteinmehl mit einer Korngröße im Bereich des Zementes verwendet. Zur Modifizierung wurde eine Dispersion auf der Basis eines Styren-Acrylat-Copolymers mit einem Feststoffgehalt von ca. 50 % eingesetzt. Auf Grund der geringen mittleren Teilchengröße des Copolymers und des bereits in der Dispersion enthaltenen Stabilisierers wirkt sich die Zugabe der Dispersion zum SCC sehr positiv aus. Sie trägt wesentlich zur Stabilität des Frischbetons bei und verbessert die Fließeigenschaften zusätzlich durch ihre verflüssigende Wirkung. Im erhärteten Beton sorgt die Polymerkomponente für eine bessere Haftung zur alten Betonsubstanz, eine höhere

Biegezugfestigkeit, eine Verringerung des E-Moduls, eine erhöhte Dichtigkeit und somit für eine insgesamt erhöhte Dauerhaftigkeit des polymermodifizierten SCC im Vergleich zu einem nicht modifizierten SCC. Zur Erzielung der Fließfähigkeit ist es bei SCC unerlässlich, Fließmittel einzusetzen. Bewährt haben sich hier Fließmittel auf Basis von Polycarboxylatethern. Neben dem Bindemittelleim ist die wesentliche Komponente eines Betons die Gesteinskörnung, wodurch zahlreiche Eigenschaften des erhärteten Betons maßgeblich beeinflusst werden. Da es für Instandsetzungsbetone i. d. R. günstiger ist, wenn sie einen geringeren E-Modul als der Untergrund aufweisen, wurde im Rahmen der Untersuchungen ein Porphyrkies verwendet, mit dem sich erfahrungsgemäß Betone mit verringertem E-Modul herstellen lassen. Das Größtkorn wurde auf 8 mm begrenzt, um den Einbau des PSCC in dünnen Schichten zwischen 20 und 30 mm gewährleisten zu können.
Für die vergleichende Charakterisierung der Betone wurden die üblichen Frisch- und Festbetonkennwerte ermittelt. Das Fließmaß wurde für alle PSCC gleichermaßen auf einen Wert > 700 mm eingestellt. Die Entmischungsneigung wurde visuell beurteilt. Dazu wurden 2 m lange PVC-Rohre mit 10 cm Durchmesser aufrechtstehend von oben kontinuierlich mit den PSCC befüllt. Dies sollte das Betonieren einer hohen, vertikalen Schalung simulieren. Nach dem Ausschalen wurden die Oberflächen hinsichtlich Einfüllhorizonten, Lunker, Poren und Sedimentationsanzeichen bewertet. Anschließend wurden die Probekörper längs aufgesägt, um die Verteilung der Gesteinskörnung über die gesamte Höhe von 2 m beurteilen zu können. Die Schaloberfläche aller Probekörper war glatt und frei von Lunkern. An den Sägeflächen zeigte sich, dass die PSCC sedimentationsstabil waren. Ein Absinken der groben Gesteinskörnung war trotz 2 m freier Fallhöhe nicht festzustellen. Ebenso waren keine größeren Luftporen oder Fehlstellen in der Matrix erkennbar. Am Festbeton wurden nach 28 Tagen die Druck- und Biegezugfestigkeiten bestimmt und die statischen E-Moduln ermittelt sowie die Längenänderungen bis 90 Tage gemessen. Erwartungsgemäß sind die Kennwerte bei dem CEM I 42,5 – PSCC ($E = 31200$ N/mm², $f_c = 66{,}5$ N/mm², $f_{ct} = 10{,}3$ N/mm²) am höchsten und bei dem CEM III 32,5 - PSCC ($E = 23100$ N/mm², $f_c = 56{,}0$ N/mm², $f_{ct} = 7{,}1$ N/mm²) am geringsten, wobei aber bei Sanierungsmaßnahmen i. d. R. keine hohen Druckfestigkeiten gefordert sind und die E-Moduln möglichst gering sein sollten. Die Schwindverformungen lagen in einem moderaten Bereich.
Zur Beurteilung der Dauerhaftigkeit wurden einerseits Proben zur Beurteilung der Witterungsbeständigkeit der Betonoberfläche einer Klimawechsellagerung (KWL) unterzogen und visuell beurteilt. Andererseits wurde die Frost-Tau- bzw. Frost-Tausalz-Beständigkeit mittels CIF- bzw. CDF-Verfahrens geprüft. Das KWL-Regime gestaltete sich dabei wie folgt. Zunächst erfolgte eine viertägigen Trockenlagerung mit kontinuierlichen Temperaturwechseln zwischen 5 und 65 °C. Danach folgt eine 14-tägige Nebellagerung bei 45 °C und anschließend eine 3-tägige Frost-Tau-Wechsellagerung. Nachdem die Proben 20 solcher Klimasimulationszyklen durchlaufen hatten, was einer Zeitspanne von mehr als einem Jahr entspricht, wurden sie visuell beurteilt. Es zeigten sich kaum Oberflächenveränderungen, wie Risse oder Abplatzungen. Die Auswertung der CIF- bzw. CDF-Tests zeigte, dass die Betone bei ausreichend hohem Polymergehalt und hinreichend geringen w/z-Werten Frost- und Frost-Tausalz-beständig sind.
Für die Prüfung des Haftverbundes wurden sandgestrahlte Betonplatten (30 x 30 x 5 cm³) aus Beton mit einer 3 cm dicken PSCC-Schicht beschichtet. Die Platten wurden weder vorgenässt noch grundiert. Ebenso wurde der aufgebrachte PSCC nicht nachbehandelt. Es sollten die ungünstigsten Ausgangsbedingungen für einen guten Haftverbund simuliert werden. Die Prüfung wurde nach DIN 18555-6 an 5 Prüfstellen pro Platte durchgeführt. Die erreichten Haftzugwerte nach 28 Tagen waren immer größer als 2 N/mm². Der Bruch erfolgte dabei ausschließlich im Untergrundbeton. Der

gute Haftverbund, trotz der gewählten Randbedingungen, ist im Wesentlichen auf die Verwendung der Polymerdispersion zurückzuführen ist. Die Funktionsfähigkeit der PSCC konnte an verschiedenen Verifikationsobjekten nachgewiesen werden.
Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurden weitere PSCC-Rezepturen entwickelt, um den spezifischen Anforderungen der Praxis Rechnung zu tragen. Dazu wurden die rheologischen Eigenschaften der Zementleime, der Basismörtel und der Betone ermittelt und mit den Ergebnissen der bereits etablierten Rezepturen verglichen. In den Abb. 1 bis 6 sind die Frischmörtel- und Frischbetonuntersuchen beispielhaft dargestellt. Die angestrebten Eigenschaften konnten zielsicher eingestellt werden.

Abb. 1: Gerät zur Bestimmung des Fließmaßes

Abb. 2: Zementleimprobe beim Bestimmen des Fließmaßes

Abb. 3: Bestimmung der Trichter-auslaufzeit von Mörteln

Abb. 4: Bestimmung des Setzfließ-maßes von Mörteln

Abb. 5: Unmodifizierter SCC mit Entmischungserscheinung

Abb. 6: PSCC mit ausgezeichnetem Zusammenhalt

Bei den Betonversuchen war deutlich zu sehen, dass die unmodifizierten Referenzbetone zum Teil deutliche Entmischungserscheinungen zeigten (Abb. 5). Die stabilisierende Wirkung der Polymere ist in Abb. 6 sehr gut zu erkennen.
Ein Schwerpunkt der weiterführenden Untersuchungen bestand in der Ermittlung des Einflusses des Entwurfskonzeptes auf die Eigenschaften des SCC bzw. PSCC. Hier existieren, wie bereits eingangs erwähnt, drei grundsätzliche Möglichkeiten (Mehlkorn-, Stabilisierer- und Kombinations-Typ). Für diese Betrachtungen wurden spezielle Probekörper mit den Abmessungen 250 x 500 x 30 mm³ konzipiert. Die Oberflächen der Probenschalung wurden auf der einen Seite mit einer PE-Folie belegt und auf der anderen Seite mit einem geeigneten Trennmittel beschichtet. In Tab. 1 ist ein Überblick über die Oberflächenqualität unterschiedlicher SVB-Typen wiedergegeben. Bei allen Varianten zeigte der Polymermodifizierte Selbstverdichtende Beton die bessere Oberflächenqualität. Speziell die Anzahl der oberflächlichen Luftporen war hier deutlich reduziert.

Tab. 1: Sichtbetonoberflächen unterschiedlicher SVB

SVB-Typ		SCC	PSCC
Mehlkorntyp	Trennmittel		
	PE-Folie		
Stabilisierertyp	Trennmittel		
	PE-Folie		

3. Stampfbeton

Da Stampfbetone an vielen, z. T. denkmalgeschützten Betonbauwerken des ausgehenden 19. und beginnenden 20. Jahrhunderts vorzufinden sind, ist es notwendig, Materialien, Methoden und Technologien zur Instandsetzung dieser Strukturen entsprechend den aktuellen Anforderungen zu entwickeln und anzupassen. Erste Versuche zur Rezepturermittlung, Einstellung und Optimierung der Verarbeitungseigenschaften wurden erfolgreich durchgeführt.
Die Untersuchungen zur Rezepturanpassungen zum zielgerichteten Erreichen erforderlicher Frischbetoneigenschaften und zur Anpassung bestimmter optischer Eigenschaften des Festbetons wurden mit einem CEM II/A-S 42,5 N, einer natürlich gerundeten Gesteinskörnung mit bis zu 32 mm Größtkorn und Pigmenten zur farblichen Anpassung durchgeführt. Neben der Rezepturoptimierung wurden für die Einstellung der optischen Eigenschaften unterschiedliche Herstellungsmethoden getestet. Grundsätzlich konnten Stampfbetone hergestellt werden, die sowohl strukturell als auch farblich historischen Stampfbetonen entsprechen (Abb. 7). Dabei zeigte sich, dass Zementgehalte zwischen 370 kg/m³ und 400 kg/m³, w/z-Werte zwischen 0,4 und 0,45 und eine grobkornreiche Gesteinskörnungszusammensetzung zu den gewünschten Ergebnissen führte. Die Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit und zur gezielten Erhöhung der Dauerhaftigkeit durch geeignete Polymermodifikationen sind zurzeit in Bearbeitung.

Abb. 7: Strukturelle und farbliche Gestaltungsmöglichkeiten von Stampfbeton

4. Polymermodifizierter SHZ-Beton

Als weiterer Beton mit besonderen Eigenschaften wurde Sulfathüttenzementbeton (SHZ-Beton oder SuperSulphated Cement Concrete - SSCC) in die Untersuchungen einbezogen, der zwischen 1920 und 1970 für die Erstellung von Industrie- bzw. Wasserbauwerken in Deutschland verwendet wurde. Bei Sulfathüttenzement ist der Portlandzementklinkeranteil fast vollständig durch latent hydraulische Stoffe substituiert und enthalten entsprechend große Mengen an Hüttensand und Calciumsulfat. Sulfathüttenzement unterscheidet sich sowohl in seiner chemischen Zusammensetzung als auch in seiner Hydratationsreaktion deutlich vom Portlandzement. Bei Bauwerken aus Betonen mit Sulfathüttenzement ist aufgrund des hohen Sulfatgehalts eine Verträglichkeit mit Portlandzementen nicht gegeben. Ein entsprechendes Feuchtigkeitsangebot führt in der Kontaktzone zwischen SHZ-Beton und einem Portlandzementbeton zu schädigenden Phasenneubildungen. Bei der Planung von Instandsetzungsmaßnahmen von SHZ-Betonen ist dies zwingend zu berücksichtigen.
Im Bereich der Instandsetzung sind PCC fest etabliert. Dabei handelt es sich jedoch i. d. R. um polymermodifizierte Portlandzementbetone, die für die Instandsetzung von

SHZ-Betonkonstruktionen nicht in Frage kommen. Eine Alternative ist die Modifizierung von SHZ-Betonen mit geeigneten Polymeren. Ausgehend von dieser Hypothese wurden erste Untersuchungen an polymermodifizierten SHZ-Betonen (Polymermodified SuperSulphated Cement Concrete – PSSCC) durchgeführt. Ziel dabei war es zu klären, ob die Polymermodifizierung von SHZ-Beton ähnliche instandsetzungstechnologische Vorteile bietet, wie sie bereits von den PCC bekannt ist. Dabei zeigte sich, dass wichtige dauerhaftigkeitsrelevante Eigenschaften des Betons durch die Zugabe von Polymeren verbessert werden können, aber auch Unterschiede zu Merkmalen der PCC bestehen.

Die Verarbeitbarkeit des frischen SHZ-Betons konnte infolge der Polymermodifizierung deutlich verbessert werden. Ausgehend von einer weichen Konsistenz (Konsistenzklasse F3) wurde der Beton durch die Polymerzugabe soweit verflüssigt, dass eine Einteilung in die Konsistenzklasse SF1 nach Setzfließmaß (fließfähig, selbstverdichtend) erfolgen konnte. Gleichzeitig wurden keine Anzeichen von Entmischung, Sedimentation oder Segregation beobachtet.

Die Festbetoneigenschaften zeigen zum Teil Abweichungen von den Erfahrungen mit PCC. Während durch höhere Biegezugfestigkeiten bei gleichzeitig verringertem statischen Elastizitätsmodul, wichtige instandsetzungstechnologische Vorteile der PCC auch am PSSCC festgestellt werden konnten, entspricht die im Zuge der Modifizierung erhöhte Druckfestigkeit nicht den Erwartungen (Abb. 8 und Abb. 9). Die Ursache für diese Festigkeitssteigerung wird im Rahmen weiterführender Untersuchungen analysiert.

Abb. 8: Druckfestigkeitsentwicklung der Betone

Abb. 9: E-Moduln der Betone

Die Porenvolumenverteilung verschiebt sich infolge der Polymermodifizierung in Bereiche kleinerer Porenradien. So konnte ein deutlicher Rückgang der Poren mit kapillarer Wirkung, bei gleichzeitigem Anstieg des Anteils an Gelporen, festgestellt werden (Abb. 10). Der verringerte Anteil an Kapillarporen wirkt sich positiv auf die Dauerhaftigkeit aus. Weiterhin wurde ein deutlicher Rückgang des Karbonatisierungsfortschrittes beobachtet, was auf das dichtere Gefüge mit geringerem Kapillarporenanteil des polymermodifizierten Betons zurückzuführen ist. Ebenso wird ein höherer Widerstand gegen das Eindringen korrosionsverursachender Medien erzielt. Weitere

Untersuchungen zum Einfluss des w/z-Wertes und p/z-Wertes auf die Porenstruktur, den Karbonatisierungswiderstand und die Druckfestigkeit sind derzeit in Bearbeitung.

Abb. 10: Porenradienverteilung der Betone

Anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von SHZ-Leimen, deren Wasser-Zement-Polymer-Verhältnisse denen der untersuchten Betone entsprachen, konnte in den ersten 72 h nach Hydratationsbeginn ein deutlicher morphologischer Unterschied zwischen den entstandenen kristallinen Strukturen der Referenz und des polymermodifizierten Zementleimes beobachtet werden. Die Bildung von Ettringit wird durch die Polymermodifikation gehemmt und die sich ausbildenden prismatischen Kristalle sind von kleinerer Gestalt.

Abb. 11: REM-Aufnahme, SSC-Leim (links), PSSC-Leim (recht) nach 72 h Hydratationsdauer

Weiterhin zeigt sich, dass bereits nach 48 Stunden der Verfilmungs- bzw. Anlagerungsprozess der Polymere abgeschlossen ist und sich die Kunststoffpartikel zwischen den Hydratationsprodukten und noch nicht reagierten Zementbestandteilen fein verteilen.
Zur weiteren Charakterisierung der Mikrostruktur wurden computertomographische Aufnahmen der Betone angefertigt (Beispiel in Abb. 12). Diese Untersuchungen sind Gegenstand aktueller Arbeiten und bieten die Möglichkeit, zerstörungsfrei Ver-

änderungen, die beispielsweise durch Hydratations- oder Schädigungsprozesse hervorgerufen werden, zeit- und ortsaufgelöst zu beobachten.

Abb. 12: CT-Aufnahme zur Strukturanalyse

Abschließend kann festgestellt werden, dass durch die Polymermodifizierung von SHZ-Beton Kennwerte verbessert werden, die wichtig für die Eignung als Instandsetzungswerkstoff sind. Dabei deuten sich komplexe Zusammenhänge zwischen Strukturentwicklung, Porenvolumenverteilung und Festbetoneigenschaften an, welche weiter untersucht werden. Von besonderem Interesse ist dabei der Einfluss der w/z- und p/z-Werte auf Betongefüge und damit auch auf die Dauerhaftigkeit.

5. Zusammenfassung

Die Sanierung historischer Betonkonstruktionen erfordert immer eine detaillierte Bauzustands- und Schadens- und Materialanalyse, um ein geeignetes Sanierungsmaterial auswählen zu können. Für eine gezielte Anpassung an die Originalsubstanz sind in der Regel Vorversuche oder sogar innovative Materialentwicklungen notwendig. In vielen Fällen ist die Modifizierung des Rekonstruktionsmaterials mit Polymeren nützlich, um dessen Dauerhaftigkeit sicherzustellen und mechanische Eigenschaften anzupassen.

Dank

Der Beitrag entstand im Rahmen des Forschungsprojektes „Methoden zur Entwicklung und Applikation innovativer, funktionaler Materialien für die Bauwerksinstandsetzung – nuBau Transfer“, welches vom Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen des Förderprogramms "InnoProfile-Transfer" der BMBF-Innovationsinitiative "Unternehmen Region" gefördert wird, wofür die Autoren danken.

Ansprechpartner:

Dr.-Ing. Alexander Flohr alexander.flohr@uni-weimar.de
Dipl.-Ing. Franziska Vogt franziska.vogt@uni-weimar.de

Bauhaus-Universität Weimar
D – 99421 Weimar

Vogt, F., Flohr, A., Schirmer, U., Osburg, A.

Methoden zur Entwicklung und Applikation innovativer, funktionaler Materialien für die Bauwerksinstandsetzung – nuBau-Transfer

1. Einleitung

Die Komplexität einer Bauaufgabe im Bestand erfordert in vielen Fällen den Einsatz innovativer, funktionaler, also "maßgeschneiderter" Materialien sowie deren Applikation. Mit der systematischen Entwicklung und speziellen Anpassung solcher Materialien und Methoden zur Applikation beschäftigt sich ein Forschungsprojekt an der Bauhaus-Universität Weimar. Der Fokus liegt darauf, vom Nutzer eines Bauwerkes formulierte Anforderungen an Ergänzungsbaustoffe und Sanierungsmethoden aufzugreifen und gezielt darauf einzugehen. Dabei werden technologische und wirtschaftliche Aspekte ebenso berücksichtigt, wie historische und gestalterische Gesichtspunkte, also die Anforderungen an den Erhalt vorhandener Bausubstanz. In **Abb. 1** ist die Entwicklung eines Instandsetzungskonzeptes schematisch dargestellt.

Abb. 1: Entwicklung eines Instandsetzungskonzeptes, in Anlehnung an [1]

Bei der Bauwerksinstandsetzung, vor allem unter denkmalpflegerischen Aspekten, werden hohe Anforderungen an Ergänzungsbaustoffe und Instandsetzungsmethoden gestellt. Häufig wird gefordert, dass instand zu setzende Bauteile trotz Schädigung weitestgehend erhalten bleiben oder auch Originalstrukturen (Oberflächentexturen) nachgebildet werden. Mit herkömmlichen Materialien und Methoden lassen sich diese Anforderungen in vielen Fällen nicht realisieren. Innovative Ergänzungsbaustoffe, wie polymermodifizierter selbstverdichtender Beton (Polymermodified Self-Compacting Concrete PSCC) für die Instandsetzung von Betonbauwerken und Polymerbeton (Polymer Concrete PC) für die Instandsetzung von Holzkonstruktionen, bieten neue Möglichkeiten für die Sanierung von denkmalgeschützten Bauten. Aus

materialwissenschaftlicher Sicht liegt der Fokus also auf drei Gruppen von Materialien für die Bauwerksinstandsetzung. Diese sind (1) ausgewählte Baustoffe für die Betoninstandsetzung, (2) Ergänzungsmaterial für Holzbauteile und (3) Baustoffe für spezielle Anwendungen (gezieltes Aufgreifen von Nutzeranforderungen).
Nachfolgend werden ausgewählte Ergebnisse der Forschungsarbeit vorgestellt.

2. Ausgewählte Baustoffe für die Betoninstandsetzung

2.1. Polymermodifizierter selbstverdichtender Beton

Im Rahmen eines vorangegangenen Projektes wurden polymermodifizierte selbstverdichtende Betone (PSCC) entwickelt, die hinsichtlich Verarbeitbarkeit und Dauerhaftigkeit weiter optimiert wurden. Dazu wurden entsprechend des Entwurfskonzeptes für Selbstverdichtende Betone (SVB) des DAfStb aufeinander aufbauende Leim-, Mörtel - und Betonversuche durchgeführt. Diese Versuche bilden die Basis für eine zielsichere Betonkonzipierung, auch bei unvermeidbaren Variationen der Ausgangsstoffe.
Im Zuge der vorab beschriebenen Untersuchungen konnten auch erste Praxisanwendungen für PSCC realisiert werden. Im Beispiel handelt es sich dabei um die Instandsetzung eines historischen Mühlgrabens, bei dem in Folge einer extrem hohen Sulfatbelastung des durch den Mühlgraben geführten Wassers eine erhebliche Betonkorrosion verursacht wurde (**Abb. 2** und **Abb. 3**). [2]

Abb. 2: Geschädigter Mühlgraben vor der Instandsetzungsmaßnahme

Abb. 3: Reprofilierte Grabenwand

2.2. Polymermodifizierter SHZ-Beton

Angeregt durch Projektpartner wurde als weiterer Beton mit besonderen Eigenschaften der Sulfathüttenzementbeton (SHZ-Beton) in die Untersuchungen einbezogen. SHZ-Beton kam zwischen 1920 und 1970 für die Erstellung von Industrie- bzw. Wasserbauwerken in Deutschland zur Anwendung. Bei diesem Beton ist der Portlandzementklinker durch latent hydraulische Stoffe fast vollständig substituiert. Die Bindemittel solcher Betone enthalten sehr große Mengen an Hüttensand und

Calciumsulfat und werden als Sulfathüttenzement (SHZ) bezeichnet. Sulfathüttenzement unterscheidet sich sowohl in seiner chemischen Zusammensetzung als auch in seiner Hydratationsreaktion deutlich vom Portlandzement. Bei Bauwerken aus Betonen mit Sulfathüttenzement ist aufgrund des hohen Sulfatgehalts eine Verträglichkeit mit anderen Zementen nicht gegeben. Ein entsprechendes Feuchtigkeitsangebot führt in der Kontaktzone zwischen SHZ-Beton und einem anderen Beton zu schädigenden Phasenneubildungen.
Im Bereich der Betoninstandsetzung sind PCC fest etabliert. Dabei handelt es sich jedoch um polymermodifizierte Portlandzementbetone, die für die Instandsetzung von SHZ-Betonkonstruktionen nicht in Frage kommen. Eine Alternative ist die Modifizierung von SHZ-Betonen mit geeigneten Polymeren. Ausgehend von dieser Hypothese wurden erste Untersuchungen an polymermodifizierten SHZ-Betonen durchgeführt. Ziel dabei war es zu klären, ob die Polymermodifizierung von SHZ-Beton ähnliche instandsetzungstechnologische Vorteile bietet, wie es bereits von den PCC bekannt ist. Dabei zeigte sich, dass wichtige dauerhaftigkeitsrelevante Eigenschaften des Betons durch die Zugabe von Polymeren verbessert werden können, aber auch Unterschiede zu Merkmalen des PCC bestehen.

2.3. Polymermodifizierter Stampfbeton

Angeregt durch eine konkrete Anfrage eines Kooperationspartners zur Erstellung eines Musterobjektes wurden die Stampfbetone als weitere Sonderbetone mit besonderen Frisch- und Festbetoneigenschaften sowie einer speziellen Optik der Oberflächenstruktur in die Untersuchungen mit einbezogen. Da Stampfbetone an vielen historischen und z. T. denkmalgeschützten Betonbauwerken des ausgehenden 19. und beginnenden 20. Jahrhunderts vorzufinden sind, wurde es als notwendig erachtet, auch die Materialien, Methoden und Technologien zur Instandsetzung dieser Strukturen für aktuelle Anforderungen zu entwickeln und anzupassen. Aus diesem Grund wurden erste Versuche zur Rezepturermittlung, Einstellung und Optimierung von Eigenschaften, zu den Gestaltungsmöglichkeiten und zur Beeinflussung der Eigenschaften mittels Polymeren durchgeführt. [3]

3. Baustoffe für spezielle Anforderungen

3.1. Injektionsmörtel für Ankerstrumpfsysteme

Eine weitere, von einem Projektpartner angeregte Fragestellung war die Rezepturoptimierung und -entwicklung eines Trockenmörtels. Im Resultat sollte ein Injektionsmörtel vorliegen, der sich für die Anwendung in einem Ankerstrumpfsystem zur Sicherung und Verankerung mehrschaliger Baukonstruktionen aus Mauerwerk oder Naturstein eignet (**Abb. 4**).
Dabei wurden folgende Anforderungen an das zu entwickelnde Material gestellt:

- Der Mörtel muss sehr fließfähig sein und eine möglichst geringe Viskosität bei gleichzeitiger Sedimentationsstabilität aufweisen.
- Darüber hinaus muss der Mörtel pumpfähig sein und in der Lage, Öffnungen von 6 mm Durchmesser ohne Blockieren zu durchströmen.
- Die 28 d-Festigkeit des Mörtels sollte zwischen 30 N/mm² und 40 N/mm² liegen.
- Die Temperaturwechsel- und Sulfatbeständigkeit müssen gewährleistet sein.

Abb. 4: Ankerstrumpfsystem in Mauerwerk (Quelle: DESOI)

Aufbauend auf den Erfahrungen mit selbstverdichtenden Mörteln und Betonen, die im Rahmen der Projektbearbeitung bereits gesammelt werden konnten, wurde im Hinblick auf die geforderten Frisch- und Festmörteleigenschaften eine Mörtelrezeptur entwickelt und iterativ optimiert. Die Materialauswahl zielte auf eine moderate Festigkeitsentwicklung bei gleichzeitig ausreichend hoher Dauerhaftigkeit, gutem Haftverbund und moderater Schwindverformung ab. Nach mehreren Iterationsstufen konnte eine Rezeptur ermittelt werden, die den formulierten Anforderungen gerecht wird. [4]

4. Methodenentwicklung

4.1. Methoden zur Bewertung von Sichtbetonoberflächen

Die Qualität von Sichtbetonoberflächen und deren Bewertung spielt bei der Bauwerksinstandsetzung eine ebenso wichtige Rolle wie im Neubau von Betonbauwerken. Häufig kommt es jedoch zu Streitigkeiten zwischen Ausführenden und Nutzern bzw. Bauherren über eine objektive Bewertung der Sichtbetonqualität. Die verfügbaren Leitfäden und Richtlinien (z. B. [5]) beruhen hauptsächlich auf einer subjektiven Einschätzung der Gutachter. Im Rahmen des Projektes *nuBau-Transfer* wird daher an einer Methode gearbeitet, mittels einfacher Technik, wie handelsübliche Digitalkamera und frei verfügbarer Software, eine objektive Bewertung für die Oberflächenqualität von Sichtbeton zu ermöglichen. [6]
Bei der Herstellung von Sichtbetonflächen wird die Optik der Oberflächen u. a. maßgeblich von dem Aspekt der Wechselwirkung der Betonzusatzmittel mit den Trennmitteln, die auf die Schalhaut aufgetragen werden, um ein Anhaften des Betons zu minimieren, beeinflusst. Durch die vielfältigen Betonzusatzmittel, Trennmittel und Schalhautmaterialien existiert hier noch keine systematische Erfahrung für die Auswahl einer optimalen Materialkombination.
Es wurden zwei Zustandsbereiche zur Beurteilung der Qualität von Sichtbetonoberflächen aus selbstverdichtendem Beton (SVB) identifiziert.
Zustandsbereich I charakterisiert den noch verarbeitbaren Zustand des SVB. Über eine Zeitspanne von ca. einer Stunde nach dem Anmischen nehmen Sedimentations-, Adsorptions-, Hydratations-, Verflüssigungs- und Filmbildungsprozesse gegenseitig Einfluss aufeinander und bestimmen das spätere Erscheinungsbild des Betons. Auf diesem Forschungsgebiet publizierte Veröffentlichungen [7][8][9] thematisieren

insbesondere die Bedeutung der Grenzflächeneigenschaften zwischen Frischbeton und Schalhaut. Doch auch Wechselwirkungen zwischen Fließmittel, Trennmittel, Polymerdispersion und den mineralischen Bestandteilen des Frischbetons entscheiden maßgeblich, ob eine Rezeptur für die Anwendung als Sichtbeton geeignet ist. Die Wechselwirkungen im kolloidalen System (die festen Ausgangsstoffe liegen kolloidal verteilt im Flüssigmedium vor) des Zustandsbereiches I werden in erster Linie mit Hilfe elektroakustischer Zetapotentialmessungen insitu über die erste Stunde nach dem Anmischen erfasst. Hierbei handelt es sich ausschließlich um Untersuchungen von Leimen, da lediglich der Zement, die Zusatzstoffe und die Zusatzmittel in einem Partikelgrößenbereich liegen, der die Anwendung der Methode überhaupt ermöglicht.
Als Ergebnis der bisher durchgeführten Versuche konnte für die Methode der Zetapotentialmessung ein Algorithmus erstellt werden, um die Wiederholgenauigkeit des Versuchs zu maximieren.
Zustandsbereich II charakterisiert den strukturellen und farblichen Zustand des erhärteten Betons und beginnt mit Entfernen der Schalung. Zustandsbereich II endet theoretisch erst mit der Lebensdauer des Gebäudes selbst. In der Praxis erfolgt die Bewertung der Sichtbetonoberflächen üblicherweise in einem begrenzten Zeitraum nach Entfernen der Schalung.
Die Bewertung des Zustandsbereichs II erfolgt über die bildliche Darstellung in 2D und 3D.
Trotz der Richtlinien und Merkblätter zum Sichtbeton gibt es bei der Beurteilung von Farbigkeit, Farbunterschieden und Porosität von Sichtbetonoberflächen immer wieder Streitigkeiten, da die darin festgelegten Bewertungsmaßstäbe subjektiver Natur sind. Geregelt sind zwar die Abstände, die ein Gutachter zur Sichtbetonoberfläche einzuhalten hat und diverse weitere Festlegungen, dennoch ist die Wahrnehmung von Farbe und Helligkeit bei jedem Menschen unterschiedlich.
Zur Objektivierung der Bewertung gibt es bereits einige Ansätze, die auf Farbskalen oder gerätetechnische Farberkennung abzielen. Die Fotographie bleibt jedoch die bekannteste und am weitesten verbreitete Methode, um Farb- und Strukturverteilungen zu erfassen. Die digitalen 2D-Daten enthalten detaillierte Informationen zu jedem Pixel, wodurch sich z.B. die Farbigkeit oder die Helligkeit von bestimmten Bereichen oder einer kompletten Oberfläche in Zahlen ausdrücken lassen. Als Resultat stehen am Ende der Umwandlungen und Berechnungen objektiv vergleichbare Zahlenwerte der gesamten Sichtbetonplatte und der unterteilten Bereiche zur Verfügung, deren Auswertung auf unterschiedliche Weisen möglich ist. Es lassen sich bspw. Helligkeitsbereiche definieren. Interessant sind des Weiteren die höchste Abweichung vom Grundton und die Häufigkeit der Abweichungen, die außerhalb einer festgelegten Grenze liegen.
Die bildliche Darstellung der Struktur in 3D erfolgt mittels der Computertomographie. Die Kenntnis der inneren Struktur des Sichtbetons, insbesondere der Porosität in Oberflächennähe (**Abb. 5**), ermöglicht es, die zukünftige Qualität der Oberfläche bereits zu frühen Zeitpunkten nach dem Ausschalen abzuschätzen. Sind z.B. vergleichsweise große Poren ($r > 1mm$) nur durch eine dünne Zementhaut abgegrenzt, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass eine Exposition durch Schlagregen, diese Struktur zerstört und die Poren offenlegt. Weitere Dauerhaftigkeitsaspekte, wie der Transport von Medien, lassen sich mit Hilfe der Porenanalyse im oberflächennahen Bereich ebenfalls beschreiben.

Abb. 5: Computertomographisch bestimmte Porenverteilung im oberflächennahen Bereich (Fläche des Probenstückes: 120 mm x 60 mm)

Doch nicht nur der oberflächennahe Bereich gibt Aufschluss über die Qualität eines Sichtbetons. Unabhängig von den Oberflächeneigenschaften ermöglicht z. B. eine schichtenweise Bestimmung des Gesamtporengehaltes über eine bestimmte Bauteilhöhe eine quantitative Beurteilung der Entlüftungseigenschaften des eingesetzten Betons. Auch eine mögliche Sedimentation der Gesteinskörnung oder die Position von Lunkern kann mit Hilfe dieser Methode erfasst werden.

4.2. Methodenoptimierung Schwindmesstechnik

Bei der Feststellung und Beurteilung des Längenänderungsverhaltens von Betonen sind sowohl Untersuchungen im jungen Probenalter (ab 3 bis 4 h) als auch über lange Zeiträume (1 d bis 365 d) notwendig. Das bisherige Vorgehen bei Schwinduntersuchungen erforderte eine separate Probenherstellung, d. h. doppelter Aufwand in der Probenherstellung für die jeweiligen o.g. Untersuchungen. Es wurde daher ein neuartiger Messzapfen (**Abb. 6**) entworfen, welcher in die Probenstirnseiten (**Abb. 7**) eingebaut wird. Nach dem Ende der Messung der Längenänderung im jungen Probenalter ("Frühschwinden") in der Schwindrinne wird der Probekörper ausgebaut und kann mit dem vorhandenen Schwindmessgerät weiter untersucht werden (**Abb. 8**).

Abb. 6: Neuartiger Messzapfen

Abb. 7: Probekörper mit Messzapfen

Neben der Verringerung des Arbeitsaufwandes ergeben sich aus der Weiterentwicklung des Messverfahrens zwei entscheidende Vorteile: Zum einen wird durch die Messung der gesamten Längenänderung an ein und demselben Probekörper eine Fehlerquelle eliminiert. Des Weiteren wurde die Probenlänge von bisher 16 cm auf jetzt 25 cm vergrößert, wodurch sich auch die Messgenauigkeit erhöht.

Abb. 8: Schwindmessgerät

5. Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes wird eine Vielzahl an Methoden angewandt, um neuartige Ergänzungsbaustoffe zu entwickeln und zu charakterisieren. Für die Instandsetzung von Bauwerken aus verschiedenen Betonen und in unterschiedlicher Betonbauweisen wurden Ergänzungsbetone entwickelt, deren Eigenschaften durch den Einsatz von geeigneten Polymermodifikationen gezielt eingestellt werden konnten.
Des Weiteren wurden Methoden entwickelt, die die objektive Beurteilung der Qualität von Sichtbetonoberflächen ermöglichen. Die Optimierung der Schwindmessmethode resultiert in einer Verringerung des Arbeitsaufwandes, der Eliminierung einer Fehlerquelle und die Erhöhung der Messgenauigkeit.

Literatur

[1] Müller, H. S.: *Denkmalgerechte Betoninstandsetzung – Überblick und technisch-wissenschaftliche Grundlagen.* Instandsetzung bedeutsamer Betonbauten der Moderne in Deutschland: 1. Symposium Baustoffe und Bauwerkserhaltung, Universität Karlsruhe (TH), 30. März 2004, ersch.: Karlsruhe: Universitätsverlag, 2007, S. 35-43

[2] Gypser, A.; Flohr, A.; Osburg, A.: *Restoration Of Historic Concrete Structures With Modern Materials - A Case Study* - In: Advanced Materials Research Vol. 1129, p.557 - 564, Trans Tech Publications, Switzerland 2015, ISBN-13: 978-3-03835-677-6

[3] Flohr, A.; Gypser, A.; Osburg, A.: *Stampfbeton Früher und heute – die richtige Mischung macht's* , 4. WTA-Kolloquium Betoninstandhaltung. Schwerpunktthema Historische Betonkonstruktionen, 20. Juni 2017, Erfurt

[4] Flohr, A.; Vogt, F.; Büchner, R.; Osburg, A.: *Injection mortar for anchor stocking system – a case study.* Proceedings of The 4th International Conference on Service Life Design for Infrastructures, 26-29 August 2018

[5] Merkblatt Sichtbeton, Fassung Juni 2015, Hrsg.: Deutscher Beton- und Bautechnik-Verein E.V., Berlin; Verein Deutscher Zementwerke e.V., Düsseldorf, 2015

[6] Schirmer, U.; Osburg, A.: *Methodenentwicklung zur parameterbasierten Beurteilung und Klassifizierung von Sichtbetonoberflächen - Farb- und Strukturanalyse im Labormaßstab.* In: Fortschrittsberichte der Materialforschung und Werkstofftechnik / Bulletin of Materials Research and Engineering, S. 359-368Tagungsband 2. Niedersächsisches Symposium Materialtechnik 23. bis 24. Februar 2017, Clausthaler Zentrum für Materialtechnik (Hrsg.), Shaker Verlag Aachen, Aachen 2017, ISBN 978-3-8440-5069-1

[7] Schießl, P. und Strehlein, D.: *Untersuchungen zu Farberscheinungen an Sichtbetonflächen.* In: 2. Symposium Baustoffe und Bauwerkserhaltung, Karlsruhe, Universitätsverlag Karlsruhe (Hrsg.), 2005

[8] Hillemeier, B., et al.: *Sichtbeton – Schalhaut und Trennmittel.* In: 2. Symposium Baustoffe und Bauwerkserhaltung, Karlsruhe, Universitätsverlag Karlsruhe (Hrsg.), 2005

[9] Schäufele, I. und Schubert, K.: *Neue Sichtbetontechnik – Integration der Erkenntnisse zu Wechselwirkungen zwischen Schalhaut, Trennmittel und Betonoberfläche in die Prozesskette beim Sichtbeton.* Kurzfassung Schlussbericht, Hochschule Karlsruhe Technik und Wirtschaft, Institut für Prävention im Bauwesen, 2011

Dank

Der Beitrag entstand im Rahmen des Forschungsprojektes „Methoden zur Entwicklung und Applikation innovativer, funktionaler Materialien für die Bauwerksinstandsetzung – nuBau Transfer“, welches vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), im Rahmen des Förderprogramms "InnoProfile-Transfer" der BMBF-Innovationsinitiative für die Neuen Länder, "Unternehmen Region", gefördert wird, wofür die Autoren danken.

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. Franziska Vogt
Dr.-Ing. Alexander Flohr
Dr.-Ing. Ulrike Schirmer
Prof. Dr.-Ing. Andrea Osburg

Bauhaus-Universität Weimar
F. A. Finger – Institut für Baustoffkunde
Professur Bauchemie und Polymere Werkstoffe

D – 99421 Weimar

Zier, H.-W., Dreuse, H.

Gips im Mauerwerk – Der innere Angriff mit Injektionen?

1. Einleitung

In der Vergangenheit wurden regional Gipsmörtel nicht nur für der Herstellung von Putz, Stuck und Estrich eigesetzt sondern auch als Mörtel für die Errichtung von Mauerwerk. Derartiges Mauerwerk unterlag dann verschiedensten Einflüssen und erforderte irgendwann Sanierungsmaßnahmen. In der Vergangenheit wurden dann häufig die regional vorkommenden Mörtelausgangsstoffe verwendet. Damit kam es wieder zum Einsatz von Gips oder Kalk oder von Mischungen aus beiden als Bindemittel in Mauermörteln.

Vor allem mit Entwicklungen und Anwendungen hochhydraulischer Bindemittel (z.B. Romanzement, Portlandzemente) im 19. Jahrhundert und der Entwicklung der Transportsysteme wurden regionale Mörtelbindemittel und die Technologien der Anwendung dieser verdrängt. So kam es zum Sammeln von Erfahrungen zu Unverträglichkeiten zwischen gipshaltigen und hydraulischen Mörtelbindemitteln. Teilweise wurden „sulfatverträgliche“ oder „gipsverträgliche“ Bindemittel bzw. Mörtelsysteme entwickelt und angewendet. Für Anwendungen in Betonen bei äußeren Kontakten zu sulfathaltigen Böden oder Medien wurden Zemente mit „erhöhtem Sulfatwiderstand“ entwickelt.

Vor allem bei Schäden an Mauerwerk, für das eine Wiederherstellung der statischen Funktion erforderlich ist, wurden in den letzten Jahrzehnten Injektionstechniken und entsprechende Injektionsmörtel entwickelt. Der Charme der Injektion besteht darin, dass im Inneren eine Stabilisierung durch Auffüllung von Rissen und Hohlräumen erreicht werden kann und das äußere Erscheinungsbild erhalten bleibt. Letztes wird vor allem bei Sanierungsmaßnahmen an Denkmalen gefordert.

Die Anforderungen an Injektionsmörtel beinhalten oft nur die Feinheit, das Fließverhalten, die Sedimentationsneigung und die Festigkeitsentwicklung. Für spezielle Anwendungen werden auch Anforderungen wie Säurebeständigkeit (z.B. Kanalsanierung) genannt.

In Leistungsbeschreibungen für Injektionen in gipshaltigem Mauerwerk wird gelegentlich die Verwendung von „gipsverträglichen Bindemitteln“ oder „Bindemitteln mit einem hohen Sulfatwiderstand“ gefordert.

Bei Sanierungsmaßnahmen an gipshaltigem Mauerwerk wird häufig nicht bedacht, dass neben Gips als Bindemittel in den gipshaltigen Mörteln auch Kalk enthalten sein kann oder rohstoffbedingt Tonminerale bzw. thermisch veränderte Tonminerale. Somit muss eine Verträglichkeit der Injektionsmörtel auch diese Bestandteile mit berücksichtigen. Bei bereits erfolgten Sanierungen mit partieller Mauerwerkserneuerung (z.B. nach Kriegsschäden) sind die Verwendungen anderer Bindemittelsysteme ebenfalls zu berücksichtigen. Denn bereits Wasser, das mit Injektionsmörteln eingetragen wird, kann als Reaktionsmedium zwischen den genannten Systemen und Gips dienen und zur Schadsalz- oder Treibmineralbildung beitragen.

2. Schäden an einer Stadtmauer

Die historische Stadtmauer in einer Thüringer Stadt besteht im hier betrachteten Teilbereich aus überwiegend Travertinquadern und –bruchsteinen und ist im nachfolgend betrachteten Teil mit Gipsmörteln gemauert. Neben den Gipsmörteln sind partiell auch Kalkmörtel möglich. Die Mauer hat am Fuß eine Dicke von etwa 1,80 m und im oberen Teil befindet sich ein nicht überdachter Wehrgang.

Durch Undichtheiten im Bereich des Wehrgangs und im erdberührten Teil der Wehrmauer konnte Wasser eindringen. In der Folge kam es zu Verringerungen der Druckfestigkeit der Gipsmörtel und einer beginnenden Kriechverformung dieser Mörtel. Äußerlich sichtbar wurden dann Ausbauchungen. Unsichtbar blieb die Ausbildung von Hohlräumen im Inneren der Mauer.

Das Errichten von Strebepfeilern war in der Vergangenheit ein Mittel zur Behinderung der Ausbauchung und zur Verhinderung eines Absturzes von Mauerteilen. Die Pfeiler wurden in Lage, Breite und Höhe an die Ausbauchungen angelehnt.

Während einer jüngeren Sanierungsmaßnahme wurde eine Injektion mit einem Zementschaum in Hohlräume im Mauerwerk ausgeführt. Als Bindemittel kam ein Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand zum Einsatz. Nach dem Einbringen und der Verfestigung wurden Bohrungen quer durch die Mauer angelegt und Anker und Nadeln aus Edelstahlgewindestäben eingebaut. Es erfolgte anschließend eine Auffüllung der verbleibenden Hohlräume in den Bohrungen mit einem Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand. Im Anschluss ist das Natursteinmauerwerk mit einem trasshaltigen Mörtel neu verfugt und eine Abdichtung im Bereich des Wehrgangs vorgenommen worden.

Etwa 10 Jahre nach den beschriebenen Maßnahmen sind Untersuchungen durchgeführt worden. Der Anlass waren Rissbildungen im Mauerwerk und Salzanreicherungen auf den Mauerwerksoberflächen und vor allem auf Mörtelfugen. Während der Untersuchungen wurde festgestellt, dass sich hinter der äußeren Steinlage ein etwa 40 cm tiefer mit Injektionsschaummörtel gefüllter Hohlraum befindet. Weiterhin liegen im Mauerwerk hohe Durchfeuchtungen vor und in den Kontaktbereichen zwischen Injektionsschaum und Gipsmörtel haben sich Treibminerale gebildet. Im Injektionsschaum kam es in der Folge von Gipseinträgen mit Wässern zu Treibmineralbildungen und durch Kontakte zwischen Gips und trasshaltigen Verfugmörteln zur Bildung von Alkalisulfaten. Im Ergebnis wurden zweimal jährlich Veränderungen der Neigung der Wehrmauer erfasst. Nach etwa 10 Jahren zeichnete sich ein kritischer Zustand für die Standsicherheit der Mauer ab und Maßnahmen zur Sicherung und zum Erhalt wurden abgewogen. Nach anschließenden Sondierungsbohrungen im Gründungsbereich und dem Anlegen von Schürfen wurde eine sehr geringe Gründungstiefe von 60 bis 80 cm festgestellt. Diese Situation erforderte eine Stabilisierung der Fundamente mit der Konsequenz des Rückbaus und Neuaufbaus des betroffenen Mauerteiles.

Während des Rückbaus sind Proben entnommen und Fotos zur Dokumentation aufgenommen worden. Es war nachweisbar, dass die eingesetzten Bindemittel zu Treibmineralbildungen (siehe Bild 1) beigetragen haben. Die angestrebte Stabilisierung durch die Hohlraumauffüllung war auch nicht von Dauer (siehe Bild 2).

Bild 1: Reaktionssäume zwischen Gipsmörteln und einem Injektionsmaterial basieren auf Zement mit hohem Sulfatwiderstand – aus Rückbau einer Stadtmauer

Das Bild 1 zeigt ein Injektionsmaterial aus CEM I SR („Z“) nach ca. 23 Jahren im Kontakt zu Gipsmörteln („G“) und einem Travertinbruchstück („T“). In den Kontaktbereichen zwischen Zementstein und Gipsmörtel haben sich weiße Säume ausgebildet. Der Zementstein ist randlich von feinen, weißen Rissen durchzogen. Risse sind auch im Zementstein selbst und im eingebetteten Travertin nachweisbar. Untersuchungen mit XRD und DTA an Teilproben aus dem Zementstein, den Randzonen und den weißen Säumen zeigten, dass in den weißen Säumen Ettringit in sehr hoher Anreicherung vorliegt. Durch die Volumenzunahmen in den Kontaktbereichen zwischen Zementstein und Gipsmörtel kommt es zu Spannungen im Zementsteingefüge und in der Folge zu Rissen. In die sich bildenden Risse können sulfathaltige Wässer eindringen und dort weitere Treibminerale bilden.

Bild 2:
Injektionsschaummörtel („SM“) in mit Gipsmörtel („G“) vermauertem Mauerwerk aus Travertinbruchsteinen

In den Kontaktbereichen zu den Gipsmörtel haben sich weiße Reaktionssäume gebildet. Etwa parallel zu den Kontakten zum Mauerwerk haben sich Risssystem gebildet. Der gezeigte Bereich der Stadtmauer ist statisch instabil und ein Rückbau ist erforderlich.

Für Sanierungsmaßnahmen am vorgestellten Beispiel wurde wegen der Kenntnis zu gipshaltigen Mörteln im Inneren des Mauerwerks bewusst ein Bindemittel mit einem „hohen Sulfatwiderstand" ausgewählt. Das Ergebnis nach etwa 20 Jahren ist der Rückbau und der Neuaufbau.

Bild 3:
Gewindestab (Ø 15 mm) mit Zementsteinumhüllung (Ø 50 mm) in gipsmörtelhaltigem Mauerwerk

Der Gewindestab befindet sich in einem Bohrloch von 50 mm Durchmesser. Im Kontakt zu einem Gipsmörtel (oben im Bild 3) haben sich Reaktionssäume gebildet. Direkt am Zementstein (0) haben sich dünne von feinen dunklen Streifen durchsetzte weiße Schichten (1) gebildet. Es folgt eine homogen ausgebildete weiße Schicht (2).

Abb. 1:
Zusammenstellung von XRD-Aufnahmen für die in Bild 3 gekennzeichneten Schichten: Es ist deutlich zu erkennen, dass ausgehend vom Zementstein (0) die Anteile an Ettringit in Richtung der Kontakte zum Gipsmörtel deutlich ansteigen. Weiterhin ist feststellbar, dass der Gipsanteil im Übergangsbereich (1) höher ist als im Reaktionssaum (2).

Abb. 2:
Zusammenstellung von DTA- und TG-Kurven für die in Bild 3 gekennzeichneten Bereiche 0 bis 2: Der Peak im Temperaturbereich zwischen 100 und 200 °C wird beginnend im Zementstein in Richtung weiße Schicht immer größer. Der Portlanditgehalt (P) verringert sich in der gleichen Richtung. Der Gesamtmasseverlust steigt von etwa 20 auf über 40 M.-%.

Für den Schaden ergeben sich folgende Phasen:

- Zwischen dem Zementleim / -stein und Gipsmörteln kommt es an Kontaktzonen zu Treibmineralbildungen und in weiterer Folge zu Volumenzunahmen.
- Bedingt durch die Volumenzunahmen steigen die mechanischen Spannungen in den Kontaktzonen zwischen Zementstein und Gipsmörtel.
- Es bilden sich bedingt durch die Spannungen im Zementstein unter den Kontaktzonen feine Risse. In diese Risse lagert sich mit eindringenden Wässern darin gelöster Gips ab.
- Es kommt zu einer verstärkten Reaktion zwischen dem in die Risse eingedrungenem Gips und dem Zementstein. Die Spannungen auf das nicht chemisch umgesetzte Zementsteingefüge werden erhöht.
- Im nicht chemisch durch Treibminerale beeinträchtigten Zementstein und auch dort eingebetteten Steinen kommt es durch Überschreiten der Zugkräfte im Material zu Rissbildungen.
- In die Risse kann wieder Gips einwandern und der Zerstörungsprozess schreitet von dort aus fort.

Begünstigt wurden die Schadensentwicklungen durch über den Wehrgang in das Innere des Mauerwerks eindringende Wässer und unzureichende Gründungstiefen der Mauer.

3. Schäden am Natursteinsockel eines Schlosses

Ein Gebäudeteil eines Schlosses, in dem ehemals ein Marstall befand, ist saniert worden. Wenige Jahre danach kam es zu Verformungen und Rissbildungen im Bereich des Natursteinsockels (Bild 3).

Bild 4:
Sockelbereich an der Wand eines ehemaligen Marstalls

Etwa 5 Jahre nach der Sanierung traten Rissbildungen (R) auf. Ebenso kam es zu Verschiebungen von Steinen, Fugenflankenablösungen und Abplatzungen von Putzen, die direkt auf dem Sockel aufliegen.
Zur Klärung der Ursachen für die Verformungen wurden an verschiedenen Stellen Proben über Kernbohrungen entnommen und untersucht. Weiterhin sind Recherchen zur Baugeschichte vorgenommen worden.
Die Recherchen ergaben, dass das Mauerwerk auf den Fundamenten eines historischen Vorgängerbaus errichtet wurde.

Für den Bau der Fundamente waren Gipsmörtel als Mauermörtel eingesetzt worden. Etwa um 1930 erfolgten Erneuerungen des Mauerwerks. Mitte der 1990er Jahre begannen umfangreiche Restaurierungs- und Sanierungsmaßnahmen am gesamten Schlosskomplex. Im Sockelbereich des Marstalls wurden Injektionen mit einem Zementschaum (Zement mit hohem Sulfatwiderstand) ausgeführt.

2 mm

Bild 5:
Zerstörte Struktur eines Injektionsschaummörtels im Inneren des Sockelmauerwerks des ehemaligen Marstalls

Die Aufnahme zeigt, dass die ehemaligen Poren des Zementschaumes mit Mineralneubildungen gefüllt sind. XRD-Untersuchungen ergaben, dass es sich um Ettringit und Thaumasit handelt.

Während der Sanierungen in den 1930iger Jahren kamen haufwerksporige Betone im Kernbereich des Mauerwerks zum Einsatz. Durch die sehr grobe Struktur und die geringen Bindemittelanteile wirkten diese wie kapillarbrechende Schichten. Die in diesem Beton vorhandenen Hohlräume wurden durch den eingebrachten Injektionsschaummörtel gefüllt und im Gründungsbereich eindringende Wässer konnten im Inneren des Mauerwerks kapillar aufsteigen. Mit den Wässern wurde Gips in den Schaummörtel transportiert und der Zementstein zu Treibmineralen umgesetzt.

ESA SM 4 7 NJC - ESA SM 4 7
00-041-1451 Ettringite, syn
01-070-0982 Gypsum
01-072-2148 Thaumasite
E T G E T G G
E - Ettringit
T - Thaumasit
G - Gips
Intensity / cps
d / nm
00-041-1451 Ettringite, syn (Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 ·26 H2 O)
01-072-2148 Thaumasite (Ca3 Si (O H)6 C O3 S O4 (H2 O)12)
01-070-0982 Gypsum (Ca (S O4) (H2 O)2)

Abbildung 3: Bestandteile aus einen chemische umgesetzten Injektionsschaum

Bild 6: Oberkante des Sockels – 10 Jahre nach dem Zustand in Bild 4

Der Zustand des Sockels nach weiteren 10 Jahren (Bild 6) zeigt, dass es trotz der Verwendung eines Zementschaumes mit hohem Sulfatwiderstand zu Schäden kam, die ein aktives Eingreifen (Rückbau des injizierten Zementschaumes) zur Sicherung des Baubestandes (Neuaufbau mit geeignetem Material) erfordern.

4. Kalk im Mauerwerk einer Dorfkirche

Ende der neunziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts wurden am Turmmauerwerk einer Kirche im südlichen Harzvorland Sanierungsmaßnahmen ausgeführt. Bestandteil dieser Arbeiten war das Verpressen von Rissen und Hohlräumen mit Trasskalk.

Bild 7: Situation im Mauerwerk des Turmes nach Bauteilöffnung

Nach der Bauteilöffnung fielen helle Reaktionssäume in den Kontaktbereichen zwischen Verpressmaterial und den Mörteln (schlackehaltiger Mörtel „G“) auf. Das Material in diesen Reaktionssäumen war sehr weich. Angrenzendes festeres Verpressmaterial wies Risse auf und zerfiel bei mechanischer Beanspruchung mit Ausbildung von schüsselförmig erscheinenden Bruchflächen. Das festzustellende Erscheinungsbild war typisch für Treibmineralbildungen.

Bild 8:
Kontaktbereich zwischen Trasskalkmörtel (TK) und Gips-Schlacke-Mörtel (G) mit Ausbildung eines etwa 1 cm breiten Reaktionssaumes (RS)

Im Abstand von etwa 3 mm zum Kontakt des Reaktionssaumes treten parallel zu diesem feine Risse auf. Im gleichen Bereich beginnen senkrecht zu den feinen Rissen breitere Risse, die sich im Abstand von etwa 5 bis 6 mm gebildet haben.
Als Ursachen für diese Risse (R) waren mechanische Spannungen im Verpressmaterial, die durch Volumenzunahmen im Reaktionssaum (RS) entstehen, anzunehmen. Nachgewiesen wurden auch hier Bildungen von Ettringit und Thaumasit in den Reaktionssäumen.

5. Resümee

Die vorgestellten Beispiele zeigen, dass die Eigenschaft „hoher Sulfatwiderstand“ von hydraulischen Bindemitteln, allein nicht für die Eignung als Einsatz in Injektionsstoffen für gipshaltiges Mauerwerk ausreicht. Auch Kalke als Injektionsstoffe im gipshaltigen Mauerwerk können zu Treibmineralbildungen und in der Folge zu Bauschäden führen.

Diese Erkenntnisse, die aus Untersuchungen an verschiedenen Objekten in den vergangenen 20 Jahren gesammelt wurden, konnten auch aus Veröffentlichungen aus den 1070er und 1980er Jahren abgeleitet werden. Eine kurze Zusammenstellung und Auswertung enthält [1].

Vor einer Injektage sollten ausreichende Voruntersuchungen selbstverständlich sein. Ist kein Gips im Spiel, können hydraulische Bindemittelsysteme zum Einsatz kommen.

Bei Vorhandensein von gipshaltigen Baustoffen muss ein Abwägungsprozess für die Technologie (z.B. Einsatz von Trockenankern, partieller Rückbau und Neuaufbau) und die Materialauswahl erfolgen. Als Materialien sollten nur solche, die nachgewiesen keine chemischen Wechselwirkungen während der Erhärtung und der Bauwerksnutzung mit Gips eingehen, verwendet werden.

6. Literatur

[1] Zier, H.-W. u. Dreuse, H.: Unkenntnis schützt vor Schäden nicht .- In: B+B Bauen im Bestand, Verlag Rudolf Müller, Köln, 40 (2017) Heft 3, S.: 36 – 40

Ansprechpartner/ Autors:
Dr.-Ing. Hans-Werner Zier
hans-werner.zier@mfpa.de
MFPA Weimar
Coudraystr. 9, 99423 Weimar

Dipl.-Ing. Heike Dreuse
heike.dreuse@mfpa.de
MFPA Weimar
Coudraystr. 9, 99423 Weimar

Hesky, D.; Hohmann, M.; Palzer, U.

Metaton – Grundlage energieeffizienter Herstellungsverfahren für Wandbaustoffe

1. Einleitung

Im Rahmen CO_2-neutraler und energieeffizienter Verfahren zur Erzeugung mineralischer Wandbaustoffe werden Einsatzmöglichkeiten thermisch aktivierter Tonrohstoffe diskutiert und Versuchsergebnisse zur Herstellung von Metaton als Puzzolan sowie Möglichkeiten der Nutzung von Metaton zur keramischen Verfestigung präsentiert.

Für die Bewertung bzw. den Übertrag der in kleintechnischen Versuchen ermittelten Stoffparameter in den industriellen Maßstab war die Einführung eines zusätzlichen Brennparameters – die Ofenatmosphäre – erforderlich. Schwerpunkt dieser erweiterten Betrachtung ist der Einfluss des Wasserdampfgehaltes in der Brennatmosphäre (zwischen 450 °C und 900 °C) auf die Metaton-Ausbildung.

Im Ergebnis werden für thermisch aktivierbare Tonminerale der von der Brennatmosphäre abhängige typische Aktivierungsparameter aufgezeigt und potenzielle Anwendungsbeispiele, wie die Herstellung von Fliesen im Trockenpressverfahren, und Produkte mit keram-technologischen Eigenschaften präsentiert.

2. Aktivierung von Metaton

Definition Metaton

Metaton ist ein getemperter Tonrohstoff, der sich aus thermisch aktivierten Zwei- und Drei-Schicht-Tonmineralen und diversen Nebenbestandteilen zusammensetzt. Die Nebenbestandteile bestehen überwiegend aus Quarz, Feldspat und Eisenoxidmineralen. Die DIN EN 197-1 definiert Metaton als „natürliches getempertes Puzzolan (Q)“ ohne eigenes Erhärtungsvermögen. Metaton reagiert erst dann zu einer festigkeitsbildenden und wasserunlöslichen Verbindung, wenn er mit Wasser und Calciumhydroxid (ggf. aus dem Portlandzementklinker) oder Alkali-Silicatlösung in Berührung kommt. [1]

Herstellung von Metaton

Für die Herstellung von Metakaolin durch die Aktivierung von kaolinitischem Ton gibt es verschiedene Brenntechnologien. Im Drehrohrofen erfolgt die Umwandlung von Kaolin zu Metakaolin bei Temperaturen zwischen 700 °C bis 850 °C [2]. Dabei beträgt die Verweildauer für eine vollständige Umsetzung max. eine Stunde.

Im Labormaßstab kann ein Kammerofen genutzt werden, bei dem eine Aktivierungszeit von zwei bis vier Stunden notwendig ist. Auch das Wirbelschichtverfahren, bei dem die Aktivierungszeit bei maximal fünf Minuten liegt, kann zur Anwendung kommen. Das aufgegebene Material sollte hier eine mittlere Partikelgröße von 125 µm aufweisen, um den Ton zu aktivieren. [2]

Eine weitere Methode ist die sogenannte Flash-Kalzination, bei der das Material durch den Heißgasstrom in einem Pulsationsreaktor aktiviert wird. Die Reaktion findet innerhalb von 0,1 bis 2 Sekunden statt. Der zu aktivierende Ton sollte mit einer mittleren Partikelgröße von 5 µm zugeführt werden, um eine hohe Reaktivität zu generieren [2]. Der Unterschied zu den bereits beschriebenen Verfahren liegt in der schnellen Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit. Im vorliegenden Beitrag wird auf die Aktivierung von Kaolinen im Drehrohrofen eingegangen.

Bewertung von Metaton

Der thermische Aktivierungsgrad wurde mittels Chapelle-Test bewertet. Dieser Test ermöglicht die Qualitätskontrolle des Puzzolans und bietet damit eine Möglichkeit zur Ofenoptimierung. Er wird üblicherweise als Schnelltest zur Bestimmung der potenziellen Puzzolanität von Metakaolin bzw. Metaton eingesetzt. Zur Beurteilung der Puzzolanität reagieren für 16 Stunden ein Gramm Metaton mit zwei Gramm Calciumoxid und 250 ml Wasser bei 85 °C [3]. Im Anschluss wird die Menge an nichtgebundenem Kalk bestimmt und das Ergebnis für die puzzolane Reaktivität in Milligramm Calciumhydroxid pro Gramm Metaton angegeben. Die Einstufung der Tone hinsichtlich ihrer puzzolanischen Reaktivität mittels ihres Chapelle-Wertes zeigt Tabelle 1.

Der Grenzwert für die Puzzolanität eines Materials (700 mg/g) ist der französischen Norm NF P 18-513 [3] entnommen. Die übrigen Werte wurden anhand von Untersuchungen ermittelt und als Grenzen definiert. Auf Grundlage der gewonnen Erkenntnisse wurde der Chapelle-Wert von 1440 mg/g als Grenze für hochreaktive Metatone festgelegt. In der Literatur ist ein Chapelle-Wert von bis zu 1560 mg/g zu finden [4].

Tab. 1: Einstufung der Puzzolanität (Chapelle-Wert) nach Reaktivgruppen

Feststoff: puzzolanische Reaktivität		Chapelle-Wert [mg/g]
oberflächenaktiv	Gesteinsmehl	100 bis 250
teilreaktiv	Metaton mit 40 bis 60 % TM-Gehalt	250 bis 700
reaktiv	Grenzwert für Metakaolin als Puzzolan nach franz. Norm NF P 18-513	> 700
hoch reaktiv	technischer Metakaolin	1250
hoch reaktiv	reiner Metakaolin, oberer Grenzwert	1440

Während des Brandes kaolinithaltiger Tone durchläuft das Material verschiedene Stadien der Puzzolanität (Abb. 1). Eine Temperatur von 850 °C bewirkt die Aktivierung des Tones und sorgt für eine erhöhte Puzzolanität. Bei 950 °C liegt die Temperatur des Brennprozesses im Bereich der Ziegelherstellung. Werden 1050 °C erreicht, kommt es zur Schmelzphasenbildung und zum Zerfall des Metatons bzw. zur Mullitbildung. In diesem Temperaturbereich weist das Material eine erhöhte oder aber auch verringerte puzzolanische Reaktivität auf.

Die in Abbildung 1 dargestellte Annahme sollte durch Untersuchungen belegen werden. Zu diesem Zweck wurden ein kaolinitischer und ein illitischer Ton im Laborkammerofen gebrannt (Abb. 2). Wie zu erwarten war, zeigte das illitische Material eine geringere Puzzolanität. Im Bereich von 650 °C bis 950 °C findet die Aktivierung des illitischen Tones statt. Bei einer Brenntemperatur von 850 °C erreicht er mit 812 mg/g sein Maximum an puzzolanischer Reaktivität. Aufgrund seines hohen Kaolinitgehaltes er-

reicht der zweite Tonrohstoff bei 800 °C seinen maximalen Chapelle-Wert von 1010 mg/g. Damit bestätigen die Untersuchungsergebnisse das Schema in Abbildung 1. Bis zu einer Temperatur von 900 °C nimmt die Puzzolanität der Rohstoffe zu. Anschließend wurden geringere Chapelle-Werte gemessen, was auf den Zerfall des Metakaolinits zurückzuführen ist.

Abb. 1: Puzzolanität in Abhängigkeit der Brenntemperatur

Aufgrund seiner guten puzzolanischen Aktivität wurde der kaolinitische Ton ausgewählt und in Werksversuchen im Drehrohrofen gebrannt. Als Zielwert sollte der Chapelle-Wert von 1010 mg/g zu 90 % erreicht werden. Einen Einfluss auf das Brennprodukt haben die Einstellung der Ofenlage (z. B. Drehzahl und Neigung), der Durchsatz sowie die Feuchte des Rohstoffes und die Brennstoffart. Unter Beachtung dieser Parameter konnte bei einem Brennstoffverbrauch von 2300 MJ/t (≙ 850 ± 25 °C) ein Aktivierungsgrad von fast 100 % erreicht werden. Dieser im Drehrohrofen aktivierte Metaton wurde für die Herstellung von Bodenfließen im Trockenpressverfahren eingesetzt.

Abb. 2: Chapelle-Werte in Abhängigkeit der Aktivierungstemperaturen in Labor- und Werksversuchen

Einfluss der Brennatmosphäre auf den Aktivierungsgrad von Metaton

Wird zur thermischen Aktivierung von Metaton im Drehrohrofen nicht aufbereitetes, grubenfeuchtes Stückgut verwendet, kommt es in Folge seiner relativ hohen Rohdichte zur Ausbildung eines Aktivierungsgradienten. Dieser Gradient zeigt sich als Zonenbildung im Korn und entsteht in Folge unterschiedlicher Brennatmosphären (Abb. 3).

Abb. 3: Einfluss der Brennatmosphäre auf den Aktivierungsgrad durch Zonenbildung

Durch die im Inneren des Tonstückes ausgebildete Wasserdampfatmosphäre verschieben sich die Kristallwasserabgabe und der Zerfall des Metakaolinits bzw. der Spinellbildung. Zwischen diesen beiden Punkten liegt der Bereich der thermischen Aktivierung des Tones, der sich infolgedessen deutlich verringert.

Abb. 4: Einfluss der Ofenatmosphäre auf die Phasenbildung

Der Einfluss des Wasserdampfes auf den Bereich der thermischen Aktivierung konnte mittels DSC-Messung näher untersucht werden (Abb. 4). Dazu wurde ein kaolinitreicher Ton im DSC-Ofen unter Zuführung von Wasserdampf mit Gehalten von 1 und 6 g/h geprüft und mit den Messergebnissen in Luftatmosphäre verglichen. Es ist eine signifikante Verschiebung der Kristallwasserabgabe und der Spinellbildung ersichtlich.

Abb. 5: Brennatmosphäre in Abhängigkeit vom Ofentyp

Abb. 5: Brennatmosphäre in Abhängigkeit vom Ofentyp

Der Einfluss der Wasserdampfatmosphäre kann während des Ziegelbrandes bzw. des Brandes im Drehrohrofen gezielt ausgenutzt werden. Eine Einordnung ist Abbildung 5 zu entnehmen. Aufgrund der Aufgabe von bergfeuchtem, dichten Material und der dadurch erzeugten Wasserdampfatmosphäre ist der Drehrohrofen dem reduzierenden Brand bzw. der Mischatmosphäre zuzuordnen.

Das Zuführen von Wasserdampf in die reduzierende Ofenatmosphäre beeinflusst gezielt die Produkteigenschaften. Ein Beispiel dafür zeigt Abbildung 6. Hier wurden Prüfkörper aus Ton im Kammerofen unter oxidierender und reduzierender Atmosphäre gebrannt. Mit steigender Brenntemperatur nahm die Festigkeit der Probekörper zu. Diese Darstellung verdeutlicht, dass unter Verwendung von Wasserdampf ein zusätzlicher Festigkeitszuwachs im Produkt erzielt werden kann.

Abb. 6: Biegezugfestigkeiten eines Tonrohstoffes in Abhängigkeit der Brenntemperatur

3. Herstellung von Produkten mit Metaton

Die industrielle Herstellung von Metaton sollte vorzugsweise den technologischen Arbeitsschritten Aufbereitung der Tonrohstoffe (D = 10 – 60 mm, bergfeucht), Mischen der Rohstoffkomponenten sowie Trocknen und Kalzinieren in Brennöfen entsprechen. Das Brenngut (Kalzinat) wird nach dem Abkühlen gemahlen und über einen Windsichter auf Korngrößen < 63 µm fraktioniert (Abb. 7).

Für die Aktivierung des Metatons wurden die Tonrohstoffe im Drehrohrofen gebrannt. Damit die optimale Puzzolanität der Rohstoffe erreicht wird, sind deren mineralogisch/chemische Zusammensetzung und die mechanische Aufbereitung zu berücksichtigen. Ein illitischer Ton neigt bei einer Aktivierungstemperatur von über 800 °C zum „Totbrennen“, kann jedoch bei grubenfeuchter Aufgabe im Drehrohrofen gebrannt wer-

den. Kaolinitische Tone besitzen dagegen einen breiten Aktivierungsbereich (Abb. 2), sind jedoch vor dem Brand aufwändig aufzubereiten (mahlen und granulieren).

Nach dem Brand im Drehrohrofen (von 650 °C bis 950 °C) wird der erhaltene Metaton aufgemahlen und anwendungsgerecht weiterverarbeitet. Zur Erzeugung kalthärtender Keramiken wurde der kaolinitische Ton mit einem Chapelle-Wert von 1010 mg/g (siehe Abb. 2) für die Weiterverarbeitung und Produktherstellung verwendet.

Abb. 7: Technologische Abfolge bei der Metaton-Herstellung [5]

Große Anwendungspotenziale für Metaton werden in der Herstellung von Betonsteinen gesehen. Denn hier ersetzt Metaton den Zement. Eine weitere Einsatzmöglichkeit ist die Herstellung von kalthärtenden Keramiken in Form von Fliesen.

Im Rahmen eines Forschungsprojektes (MetaTon-Deko) wurden kalthärtende keramische Erzeugnisse aus Metaton, Aktivator (Weißzement bzw. Metasilicat) und Zuschlagstoffen durch Trockenpressen generiert. Die nachfolgende Tabelle 2 zeigt die Rohstoffauswahl zur Herstellung von Fliesen (70 x 70 x 11 mm/170 x 170 x 11 mm).

Tab. 2: Rohstoffauswahl und Angaben zum Masseversatz

Bindemittel ≤ 30 %		Zuschlag/Füller ≤ 70 %	Zusatzmittel ≤ 5 %
Metaton	Aktivator	Feldspat oder Quarzsand	Fließmittel Presshilfsmittel Massen-Hydrophobierung Pigment

Die Herstellung dieser Erzeugnisse erfordert ein spezielles Härtungs- und Trocknungsregime. Dafür wurden die technologischen Arbeitsschritte aus Abbildung 8 verfolgt.

Die entscheidende Voraussetzung für ein trocken verpressbares Material sind gute Granulateigenschaften wie eine hohe Rieselfähigkeit und eine gute Verpressbarkeit.

Für das Befüllen von Presswerkzeugen sowie das Verhalten im Vorratssilo sind monodisperse sphärische Granulate mit glatter Oberfläche besonders gut geeignet.

Zum Pressen nicht plastischer, mineralischer Masseversätze mit einer Pressfeuchte < 10 Ma.-% und dichtem Gefüge wurden entsprechende Versuche durchgeführt. Dabei besteht der Pressvorgang aus drei aufeinander folgenden Schritten. Gleit- und Orientierungsvorgänge verschieben die Teilchen in Pressrichtung. Hier erfolgt die Vorverdichtung. Im Anschluss werden die Agglomerate zerstört. Letztlich kommt es teilweise zu einer plastischen Deformation.

Abb. 8: links: Technologische Abfolge bei der Herstellung, rechts: hergestellte Fliesen

Die Granulate, in der Kalksandsteinpresse und später auch im Werk verpresst, besaßen einen Durchmesser von 0,2 bis 0,8 mm und eine Pressfeuchte von 7 bis 9 Ma.-%. Sie sind entsprechend ihrem Mixdesign selbsterhärtend und wurden für eine Verarbeitungszeit von vier Stunden konfektioniert. Eine Verlängerung der Verarbeitungszeit wird durch Zugabe von Zusatzmitteln erreicht.

Die Eigenschaften der im Werk hergestellten Fliesen (Abb. 8, rechts) wurden mit den Kennwerten der DIN EN ISO 10545 „Keramische Fliesen und Platten“ verglichen, da keine Vorgaben für das vorliegende Stoffsystem existieren. Die nachfolgende Tabelle 3 kommuniziert die Untersuchungsergebnisse und belegt die Einhaltung der Vorgaben hinsichtlich Oberflächenbeschaffenheit, Temperaturwechsel- und Frostbeständigkeit.

Tab. 3: Prüfung der Flieseneigenschaften in Anlehnung an DIN EN ISO 10545

EN ISO 10545	Kenngröße	Fliese mit CEM I
Teil 2	Maße und Oberflächenbeschaffenheit	Prüfung bestanden
Teil 3	Wasseraufnahme [%]	10
Teil 4	Biegezugfestigkeit [MPa]	8 – 12
Teil 8	Lineare thermische Dehnung [10^{-6}/K]	9 – 12
Teil 9	Temperaturwechselbeständigkeit	Prüfung bestanden
Teil 10	Feuchtigkeitsdehnung [mm/m]	0,39
Teil 12	Frostbeständigkeit	Prüfung bestanden

4. Zusammenfassung

Metaton konnte sowohl im kleintechnischen als auch im Werks-Maßstab erfolgreich hergestellt werden. Mit einem Chapelle-Wert von 1010 mg/g liegt somit ein reaktives Puzzolan vor. Das puzzolanische Material konnte erfolgreich zur Herstellung kalthärtender Fließen und als Zementersatz angewendet werden. Als signifikanter Einflussparameter auf die Metaton-Ausbildung stellte sich die Brennatmosphäre heraus. Durch die vorherrschende Wasserdampfatmosphäre im Brennprozess verringert sich der Aktivierungsbereich, der im Allgemeinen zwischen 650 °C bis 950 °C. Zudem zeigte sich eine deutlich positive Beeinflussung der Produkteigenschaften. Bis zu einer Temperatur von 900 °C konnte eine Steigerung der Biegezugfestigkeit nachgewiesen werden. Im Rahmen der Untersuchung wurde das Reaktionspotenzial von Metaton für Bindereaktionen bei Raumtemperaturen genutzt, um kalthärtende Fliesen im Trockenpressverfahren und damit weit unterhalb der üblichen Brenntemperatur herzustellen. Diese neue Technologie lotet zukünftige Handlungsspielräume aus und definiert Lösungsansätze für eine nachhaltige Produktion.

Literatur

[1] DIN EN 197-1:2011-11, *Zement – Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement*; Deutsche Fassung EN 197-1:2011

[2] Heidelberger Zement AG, 69120 Heidelberg, DE, 1997, *Verfahren zur Herstellung von Metakaolin aus kaolinitischem Ton,* Hauschildt, I. und Schmidt, M.; 28. August 1997, DE 19608841C1 Deutschland

[3] Norme français, 2012. NF P 18-513: *Additions pour béton hydraulique Métakaolin Spécifications et critères de conformité,* AFNOR 2012

[4] Ferraz, E. et al.: *Pozzolanic activity of metakaolins by the French standard of the modified Chapelle test: A direct methodology.* Acta Geodynamica et Geomaterialia, Vol. 12/2015, Bd. No. 3 (179), 2015

[5] Seiffarth, T. et al.: *Entwicklung von Masseversätzen für die umweltfreundliche Herstellung keramischer Fliesen auf Geopolymerbasis*. Hamburg-Harburg, 2011, Gesellschaft Deutscher Chemiker e. V., S. 42-47, ISBN 978-3-936028-69-0

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. Daniela Hesky d.hesky@iab-weimar.de
Dipl.-Ing. (FH) Marc Hohmann m.hohmann@iab-weimar.de
IAB – Institut für Angewandte Bauforschung
Weimar gGmbH
Über der Nonnenwiese 1
99428 Weimar

Die Ergebnisse wurden in den folgenden Forschungsprojekten erzielt:

- MetaTon-Deko – Entwicklung von keramischen Dekorationserzeugnissen auf der Basis von MetaTon und Entwicklung eines adäquaten Niedertemperatur-Herstellungsverfahrens
- Hydrotherm – Untersuchung der Potentiale einer hydrothermalen Ofenatmosphäre zur Reduzierung der Brenntemperatur und der CO_2-Emissionen beim Keramischen-Brand

Gefördert durch:
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Die Autoren danken dem BMWi für die finanzielle Unterstützung.

Eppner, A.; Palzer, U.

Mineralogie baukeramischer Werkstoffe

1. Einleitung

Mit Beginn der Antike erblickten gebrannte Ziegel das Licht dieser Welt. Über zwei Jahrtausende blieben Technologie und die Art der Rohstoffnutzung gleich. Erst mit der Industrialisierung gab es bezüglich der Verfahrenstechnik mehrere Entwicklungssprünge: Ring-/Tunnelofen, Kammer-/Tunneltrockner, Förder- und Aufbereitungstechnik, Brenntechnik, Robotertechnik, Elektronik, Automatisierung/Digitalisierung.

Damit vergrößerte sich der Bereich einsetzbarer Rohstoffe. Aber auch die Anforderungen wie beispielsweise eine gleichmäßige Zusammensetzung der Arbeitsmassen über längere Produktionszeiträume stiegen an. Parallel dazu begann die Auseinandersetzung mit den Rohstoffen als Untersuchungsgegenstand. Waren zunächst einfache, empirisch gewonnene Erfahrungen ausreichend, so verlagerte sich im Zuge der technologischen Entwicklung der Schwerpunkt zunehmend hin zur systematischen Analytik. Deren Ergebnisse sind sowohl für die Planung, den Bau und Betrieb von Ziegelfabriken, als auch für die gestiegenen Anforderungen an die Produktions- und Qualitätskontrolle notwendig.

2. Das stoffliche Erfassbare

Natürliche baukeramische Rohstoffe sind fast immer Mehrkomponentensysteme aus verschiedenen Ton- und Nichttonmineralen. Geologisch handelt es sich um weniger oder stärker verfestigte Sedimente. Je nach Zusammensetzung sind unterschiedliche Produkte herstellbar und variierende keram-technologische Verhalten messbar. Grob zusammengefasst zeigt Abbildung 1 in welchen Produktionsschritt was beeinflusst wird. Dafür sind hauptsächlich Art und Menge der Tonminerale verantwortlich.

Abb. 1: Überblick von Einflussparametern in verschiedenen Schritten der Ziegelfertigung

Abb. 2: Überblick der wesentlichen stofflichen Parameter und ihrer Analysemethoden

Wesentliche Rohstoffparameter sind Gefüge und Phasenbestand sowie die auf diesem beruhende chemische Zusammensetzung. Das Rohstoffgefüge wird über die Korngrößenzusammensetzung definiert und die Phasen über die Mineralanalyse identifiziert. Einen schematischen Überblick gibt Abbildung 2. Je höher der Verfestigungsgrad der Rohstoffe, umso stärker beeinflusst der Aufbereitungsgrad die Granulometrie.

Schwerpunkt dieses Beitrages ist jedoch die Mineralogie. Deshalb werden Granulometrie und Chemie in der Methodik nicht weiter behandelt.

3. Analytische Methoden

3.1. X-Ray Diffraction Analysis (XRD)

Andere geläufige Bezeichnungen sind Röntgen-Beugungs-Analyse (RBA) oder Röntgen-Diffraktometrische Analyse (RDA). Diese Methode nutzt die besondere Eigenschaft kristalliner Substanzen, Röntgenstrahlen definierter Wellenlängen an den Netzebenen des Kristallgitters zu beugen. Dabei weist jedes Mineral ein typisches Muster auf – wie bei einem Fingerabdruck. In einem kristallinen Mehrphasengemisch treten diese Muster proportional zum Masseanteil der Mineralphasen auf. Allerdings müssen verschiedene Randbedingungen berücksichtigt werden wie z. B. die Massenschwächung durch schwerere Elemente. Vorzugsweise wird die Pulverdiffraktometrie in Bragg-Brentano-Geometrie im Reflexionsmodus angewandt. Dabei ist eine homogene, texturarme Probenpräparation notwendig. Die Quantifizierungen erfolgen nach Methoden des äußeren bzw. inneren Standards, z. T. mit Rietveld-Berechnungen. Zur vertiefenden Analyse der Tonminerale kommen Textur-Spezialpräparate der separierten Tonmineralfraktion zur Anwendung. Sie sind verschieden behandelt und erlauben infolge des unterschiedlichen Verhaltens der einzelnen Tonminerale, und damit abweichenden Beugungsmuster, eine genaue Identifizierung [1, 2, 3, 4, 5]. Zu den theoretischen Grundlagen und dem Aufbau der Geräte gibt es heute ausreichende Voröffentlichungen [6, 7], auf die hier nicht näher eingegangen wird.

3.2 Simultane Thermische Analyse (STA)

Einige Bestandteile der tonigen Rohstoffe zeigen beim Erwärmen charakteristische Reaktionen, andere verhalten sich dagegen inert. Messparameter sind die Masseänderungen (TG) von Proben und die Differenztemperaturen (DTA) zwischen Probe und einem inerten Vergleichsmaterial während der thermischen Behandlung. Damit können Ergebnisse der XRD-Messungen verifiziert sowie röntgenamorphe organische und hydroxidische Bestandteile quantifiziert werden. Moderne Geräte sind mit einem Massen- oder Infrarotspektrometer zur Analyse der freigesetzten Gase gekoppelt. Zu den Grundlagen, Geräten und Methoden liegt heute genügend Literatur vor, sodass auch hier nicht keine nähere Betrachtung folgt [8, 9, 10].

3.3 Mikroskopie

In der Hauptsache werden Siebrückstände der gröberen Fraktionen, meist 40 µm bis 250 µm und 250 µm bis ca. 4 mm betrachtet. Diese fallen immer mit der Naß-Siebung toniger Rohstoffe und Massen an, die Teil der Korngrößenanalyse ist. Vorzugsweise

wird ein Auflicht-Stereomikroskop hinreichender Vergrößerung (10-fach ist ausreichend) genutzt. Folgende Fragestellungen sind dabei von Interesse:

- Liegen konkretionäre Carbonate, geogen oder biogen, vor? Wenn ja, welche Volumenanteile?
- Sind Gips, Pyrit/Markasit und/oder stückige organische Substanzen (Pflanzenreste, Kohle, Ausbrennstoffe) enthalten?
- Welche Volumenanteile der Tonmineralaggregate bei diagenetisch verfestigten Tonen sind vorhanden? Liegt carbonatische oder silikatische Bindung vor?
- Kommen andere Eisenoxidminerale vor?
- Sind Fremdbeimengungen wie z. B. Ziegelbruch anzutreffen?
- Welche Volumenanteile an Quarz, Feldspäte, Gesteinsbruchstücke und -reste sind anzutreffen?

3.4 Weitere Verfahren

Nach der Siebung ist die Sedimentationsanalyse mit Sedigraphen für die Fraktion 0 bis 40 µm der zweite Teil der Granulometrie baukeramischer Rohstoffe und Massen. Die Laserbeugung wird dagegen eher für alle nichttonigen Materialien genutzt und hat dort den Hauptvorteil des hohen Probendurchsatzes.

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung ist die Verwendung der Röntgen-Fluoreszens-Analyse (RFA) Stand der Technik. Die Erfassung der verschieden gebundenen Kohlenstoffgehalte und des Gesamt-Schwefel-Gehaltes gibt es komfortable Kohlenstoff-Schwefel-Analysatoren.

Für diverse Fragestellungen kann die Bestimmung der Gehalte wasserlöslicher Salze bzw. die Kationen-Austausch-Kapazität (KAK) von Interesse sein. Bei ersterem werden die in Wasser eluierten Ionen mittels ICP-OES und Ionenchromatographie bestimmt. Bei der KAK kann mit verschiedenen Verfahren eine Belegung der Probe mit einem definierten Ion erfolgen. Dieses wird im Anschluss wieder herausgelöst und quantitativ ermittelt. Oder es wird optisch die Aufhellung einer Farblösung bestimmt und der Absorptionsgrad mit Kalibrierstandards verglichen. Anwendungsbeispiel ist Bentonit.

4. Ergebnisse

Den nachfolgenden Bewertungen liegen Erfahrungen aus 18 Jahren eigener Analysetätigkeit zugrunde. Zusätzlich flossen Erfahrungen von Fachkollegen ein. Auf geologische Zuordnungen wurde verzichtet, siehe dazu Literaturbeispiele [11, 12].

4.1 Messungen

Die Abbildungen 3 bis 5 stellen Beispiele für XRD- und STA-Aufnahmen dar.

Abb. 3: XRD-Aufnahme einer typischen Mauerziegelmasse für Hochlochziegel

Abb. 4: XRD-Aufnahme der Tonmineralfraktion einer Hintermauer-Ziegelmasse

Abb. 5: STA-Aufnahme einer typischen Mauerziegelmasse für Hochlochziegel

4.2 Tonminerale und Ihre Wirkungen

Abbildung 6 gibt einen vereinfachten Überblick der häufig in Tonrohstoffen vorkommenden Tonminerale und ihrer technologischen Wirkungen.

Tonmineral	Wirkungen
Smektit	• Bildsamkeit, Trocknungsempfindlichkeit, Feuchteresorption, Trockenbiegefestigkeit, Scherbenbildung variabel
Mixed-Layer (Illit-Smektit)	• Bildsamkeit, Trocknungsempfindlichkeit, Feuchteresorption, Trockenbiegefestigkeit, Scherbenbildung, Festigkeit
Illit	• Bildsamkeit, Texturbildung, Scherbenbildung, Festigkeit
FC = Kaolinit fehlgeordnet	• Bildsamkeit, Texturbildung
Glimmer	• Magernd, Flussmittel bei höheren Brenntemperaturen
Chlorit	• Unverfestigt: Bildsamkeit, erhöhte Brenntemperatur erforderlich
Kaolinit	• Bildsamkeit, kaum trocknungsempfindlich, niedrige Trockenbiegefestigkeit, höhere Brenntemperaturen

Legende

Sm	Smektit
ML	Mixed Layer (Wechsellagerung, hier Illit-Smektit)
Ill	Illit
FC	Fehlgeordneter Kaolinit
Kao	Kaolinit
Glim	Glimmer (meist Muskovit und Biotit)
Chl	Chlorit

Abb. 6: Schema häufiger Tonminerale und ihrer Wirkungen

4.3 Gruppen der Rohstoffe, vereinfacht

Eine für den Alltag brauchbare Gruppierung der Ziegel-Tonrohstoffe zeigt Abbildung 7.

Lehme	Tone	Mergelton
• HMz, VMz, DZ	• HMz, VMz, DZ	• HMz, (DZ, VMz)
• 900 … 1150 °C	• 900 ... 1250 °C	• 800 ... 1050 °C
• 20 … 60 Quarz	• 5 ... 55 Quarz	• 5 ... 30 Quarz
• 0 … 7 Calc/Dolo	• 0 ... 8 Calc/Dolo	• 9 ... 50 Calc/Dolo
• 25 … 70 NTM	• 5 ... 65 NTM	• 25 ... 65 NTM
• FC, Sm, Ill, ML	• FC, Sm, Ill, ML, Kao, Chl, Glim	• FC, Sm, Ill, ML, Chl, Glim
• TBF 2,5 ... 9,0 MPa	• TBF 0,5 ... 14,0 MPa	• TBF 0,5 ... 17,5 MPa
• TS 3,5 ... 5,5 %	• TS 1,5 ... 10,0 %	• TS 3,5 ... 10,5 %
• BS -1,0 ... 7,0 %	• BS -0,5 ... 12,0 %	• BS -1,0 ... 5,0 %
• BF 3,0 ... 35 MPa	• BF 1,5 ... 55 MPa	• BF 1,5 ... 40 MPa
• WA 0,5 ... 25,0 %	• WA 0,1 ... 28,0 %	• WA 4,5 ... 34,5 %
• RD 1,6 ... 2,3 g/cm³	• RD 1,5 ... 2,5 g/cm³	• RD 1,4 ... 2,1 g/cm³

Legende

HMz	Hintermauer-Ziegel
VMz	Vormauer-Ziegel
DZ	Dachziegel
Calc/Dolo	Calcit/Dolomit
NTM	Nicht-Tonminerale
TBF	Trockenbiegefestigkeit
TS	Trockenschwindung
BS	Brennschwindung
BF	Biegefestigkeit
WA	Wasseraufnahme
RD	Rohdichte

Abb. 7: Grobe aber brauchbare Einteilung baukeramischer Ziegel-Rohstoffe mit charakteristischen Eigenschaften

Lehme, häufig Löß- oder Aue-Lehme sind quartäre, unverfestigte Oberflächensedimente, äolisch bzw. fluviatil sedimentiert. Im Wirkungsbereich der eiszeitlichen Gletscherbewegungen wurden Geschiebelehme abgelagert. Diese weisen höhere Anteile an Gesteinsrelikten sowie gröbere Körnungen auf. Allen Lehmen ist das Nebeneinander verschiedener Tonminerale gemeinsames Merkmal. Es handelt sich dabei um Smektit, Illit, Wechsellagerungen und fehlgeordneten Kaolinit. Glimmer sind in kleinen Gehalten vertreten. In Geschiebelehmen sowie Löß- und Aue-Lehmen im Bereich von verwitternden Schiefertonen kann zusätzlich Chlorit vorhanden sein.

Lehme dürften in Mitteleuropa zuerst verziegelt worden sein. Aufgrund der meist ausgewogenen Tonmineralzusammensetzung bieten sie verfahrenstechnisch eher weite Toleranzbereiche.

Carbonate können als sekundäre Bildungen, sogenannte Lößkindel, auftreten. In Geschiebelehmen sind häufig primäre Carbonate, bedingt durch den geogenen Entstehungsprozess, zu finden.

Tone können nach ihrem Hauptmineral unterteilt werden: smektitisch, illitisch, smekt.-ill.-Wechsellagerung und kaolinitisch, seltener chloritisch. Das jeweilige Haupttonmineral bedingt die wesentlichen technologischen Eigenschaften der Tonrohstoffe. Smektitische Tone weisen erhöhte Trocknungsempfindlichkeit auf und illitische Tone können schon bei relativ niedrigen Brenntemperaturen dicht sintern. Kaolinitische Tone, die nur eine geringe Rohbruchfestigkeit zeigen, verbessern die Feuerstandfestigkeit beim keramischen Brand.

Die Vielfalt geologischer Entstehungsmöglichkeiten spiegelt sich u. a. in Art und Menge der Nichtton- und Begleitminerale wie Pyrit, Gips, Carbonate, Goehtit/Hämatit, Rutil/Anatas, Amphipole/Pyroxene, Organik wieder. Zusätzliche Einflüsse auf die Tonmineralogie liegen durch geologische Prozesse vor, die der primären Ablagerung oder autochtonen Bildung folgen.

Kaoline wären ein Sonderfall der kaolinitischen Tone, sind aber in der Grobkeramik nur bei Baukeramikprodukten mit höheren Brenntemperaturen von Bedeutung. Zum Teil werden sie im Feuerfestbereich im grobkeramischen Sinn verwendet. Ihre eigentliche Hauptnutzung liegt in der Fein- und Sanitärkeramik sowie der Fliesenindustrie.

Die Einordnung interglazialer Becken- und Bändertone ist bezüglich eines Haupttonminerals schwierig, da jeweils nicht nur eine Tonmineralart dominiert. Häufig liegen Smektit und Illit bzw. Mixed Layer zusammen mit fehlgeordnetem Kaolinit vor.

Mergeltone sind durch ihre erhöhten Carbonatgehalte (Calcit, Dolomit) gekennzeichnet. Sie wirken magernd auf die Verabeitungsprozesse. Aufgrund von Zersetzung beim Ziegelbrand entsteht bei homogener Verteilung eine vorteilhafte Mikroporosierung sowie Scherbenverfestigung durch Mineralneubildung. Deshalb sind diese Rohstoffe immer Bestandteil von Massen für hochwärmedämmende Ziegel. Tonmineralogisch sind in diesen eher Smektit oder Mixed Layer neben Fire Clay oder Chlorit (vorzugsweise im alpidischen Großraum) anzutreffen. Ein Sonderfall sind carbonatreiche smektitische Tone der Mittelmeerregion. Diese werden auch für Dachziegelprodukte verwendet, obwohl die Frostbeständigkeit nur schwierig zu erreichen ist.

Literatur

[1] Moore, D. M.; Reynolds, R. C.: *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2. Auflage, Oxford University Press, Oxford/New York, 1997

[2] Tucker, M.: *Methoden der Sedimentologie*, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1996

[3] Rösler, H.-J.; Starke, R.: *Einführung in die Tonmineralogie, 1. – 3. Lehrbrief*, TU Bergakademie Freiberg, 1967

[4] Kleeberg, R.; Monecke, T.; Hillier, S. (2008) *Preferred orientation of mineral grains in sample mounts for quantitative XRD measurements: How random are powder samples?* Clays and Clay Minerals 56, 4: 404–415

[5] DTTG Deutsche Ton- und Tonmineralgruppe e. V.: https://www.dttg.ethz.ch/home.html, Webseite Stand 05/2018

[6] Spieß, L.; Schwarzer, R.; Behnken, H.; Teichert, G.: *Moderne Röntgenbeugung*, B. G. Teubner Verlag Wiesbaden, 2005

[7] GE Inspection Technologies GmbH: *Software-Handbuch zum Programm AUTOQUAN*, 6. Auflage 2005

[8] Hemminger, H. K.; Cammenga: *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/NewYork//London/Paris/Tokyo, 1989

[9] DIN 51006 *Thermische Analyse (TA) – Thermogravimetrie (TG) – Grundlagen* Beuth Verlag Berlin, 2005

[10] DIN 51007 *Differenzthermoanalyse (DTA) – Grundlagen*, Beuth Verlag Berlin, 1994

[11] Irlitz, W.; Steffens, P.: *Die niedersächsische Ziegelindustrie und ihre Rohstoffe*, aus: Steine und Erden in Niedersachsen, Heft 9, S. 22–31, Veröffentlichungen der Niedersächsischen Akademie der Geowissenschaften, Hannover 1994

[12] Ratzenberger, H.: *Mathematisch-statistische Zusammenhänge innerhalb der tonkeramischen Stoffsysteme*, Dissertation Bauhaus-Universität Weimar, 2007

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. Alexander Eppner a.eppner@iab-weimar.de
IAB – Institut für Angewandte Bauforschung
Weimar gGmbH
Über der Nonnenwiese 1
99428 Weimar

Eden W.

Aktuelle Forschungsergebnisse zur Kalksandstein-Produktionstechnik

1. Allgemeines

Die Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V. (FVKS) befasst sich über 50 Jahren mit der Entwicklung, Herstellung und Prüfung von Kalksandsteinprodukten und verfügt über vollständige Kontakte zu allen produzierenden Kalksandsteinbetrieben. Zu ihren übergeordneten Zielen zählen die kontinuierliche Verbesserung und Entwicklung der Kalksandstein-Produktionstechnik und der Bauanwendung. Hauptaufgaben sind die Unterstützung bei der Steigerung des Marktanteils, das schadenfreie Bauen, die weitere Steigerung der Produktqualität, die Förderung innovativer Entwicklungen und das Aufzeigen von Maßnahmen zur weiteren Reduzierung der Produktionskosten und der Energieverbräuche. Mit den nachfolgend beschriebenen AiF-Forschungsprojekten wurden und werden diese Ziele mit Blick auf eine praxisnahe Umsetzung verfolgt.

Kalksandsteine werden aus den Grundstoffen Sand, Kalk und Wasser hergestellt. Die Rohstoffe werden nach Gewicht dosiert, intensiv miteinander gemischt und über eine Förderanlage in Reaktoren geleitet. Hier löscht der Branntkalk unter Wasserverbrauch zu Kalkhydrat ab. Mit vollautomatisch arbeitenden Pressen werden die Steinrohlinge geformt und auf Härtewagen gestapelt. Es folgt dann das Härten der Rohlinge bei Temperaturen von ca. 200° C unter Wasserdampfdruck, je nach Steinformat etwa vier bis acht Stunden. Beim Härtevorgang wird durch die heiße Wasserdampfatmosphäre Kieselsäure von der Oberfläche der Quarzsandkörner angelöst. Die Kieselsäure bildet mit dem Kalkhydrat kristalline CSH-Phasen, die die Sandkörner fest miteinander verzahnen. Nach dem Härten und Abkühlen sind die Kalksandsteine gebrauchsfertig.

2. Produktionstechnik

2.1 CSH-Phasen- Reaktionsbeschleuniger II – AiF-Nr. 18413-N

Mit der Entwicklung temperaturstabilerer CSH-Reaktionsbeschleuniger ist es im Rahmen der industriellen Anwendung möglich, die im Autoklaven ablaufenden Reaktionen zwischen den Gesteinskörnungen und dem Bindemittel Kalk während der Autoklavierung von Kalksandstein-Rohlingen zu beschleunigen. Die entwickelten CSH-Phasen-Reaktionsbeschleuniger können dem Produktionsprozess direkt zugegeben gegeben werden. Da lediglich eine relativ geringe Menge an CSH-Phasen benötigt wird (z.B. 1 M.-% bezogen auf die Kalkdosis), halten sich die Kosten für die ohnehin relativ einfach herzustellenden CSH-Phasen in Grenzen und werden insbesondere bei steigenden Energiepreisen schnell kompensiert. Unter Beibehaltung des Qualitätsniveaus der Kalksandsteinprodukte kann der Energieverbrauch während der Haltephase der Autoklavierung reduziert werden. Und durch die Verringerung des Brennstoffverbrauchs können die Energiekosten reduziert und ein Beitrag zum Klimaschutz erreicht werden, da die CO_2-Emissionen entsprechend vermindert werden [1, 2].

2.2 Beschusswiderstand – AiF-Nr. 18429-N

Das Primärziel des geplanten Forschungsantrags bestand darin, den Beschusswiderstand von Kalksandsteinen und Kalksandstein-Mauerwerk mit neuesten Methoden experimentell zu bestimmen und die Zusammensetzung der Kalksandsteine daraufhin zu optimieren. Dadurch wurde die Einsetzbarkeit von Kalksandsteinen als geeignetes Baumaterial für sicherheitsbedürftige Gebäude der „*kritischen Infrastruktur*“ wie z.B. Botschaften, Polizeistationen, Justizvollzugsanstalten, Kasernen oder Banken bestätigt und erweitert.

Der technische Ansatz zur Steigerung des Beschusswiderstands von Kalksandstein-Mauerwerk erfolgte über eine Modifikation des Gefüges handelsüblichen Kalksandstein-Materials mit seinem maximalen Korndurchmesser von ca. 5 mm durch eine Ergänzung um ein definiertes Grobkorn mit Durchmessern von bis zu 16 mm. Durch die Zugabe von deutlichen Mengen (20 bis 45 M.-%) an harten Grobkornfraktionen (verschiedene Quarz-, Basalt- und Magnetitkiese) konnte im Ergebnis eine signifikante Steigerung des Beschusswiderstands erreicht werden.
Die wissenschaftliche Erklärung für dieses Phänomen kann wie folgt zusammengefasst werden: Trifft ein Projektil mit hoher Geschwindigkeit auf ein stark vergröbertes Gefüge, dann wird dessen Bewegungsenergie durch die Grobkornfraktion praktisch auf eine größere Fläche verteilt. Dabei wird die in die Gefügedeformation umgewandelte Bewegungsenergie im nahen Umfeld des Einschlagpunktes auf ein größeres Volumen verteilt. In der Folge wird die Energie des Projektils im Vergleich zu einem herkömmlichen Kalksandsteingefüge schneller abgebaut und der Widerstand gegen einen Durchschuss oder ein Absplittern auf der Schutzseite erhöht sich.
Die Haupteinflussgröße des Beschusswiderstands von Kalksandsteinmaterial sind der Anteil an Grobkorn (hier 8/16 mm) und die Art des Gesteins (z.B. Magnetit). Je höher der Grobkornanteil ist, desto höher ist auch der Beschusswiderstand. Der Einfluss der Kalksandsteintrezeptur (Sande, Kalkdosis etc.) und des Pressdrucks beim Verdichten der Rohmischung ist zwar erkennbar, bleibt jedoch deutlich hinter dem des Grobkornanteils zurück, siehe Abb. 1 [3].

Abb. 1: Dreifach belichtete Aufnahme mit einer Hochgeschwindigkeitskamera, gedreht um den Kamera-Anstellwinkel von 1,2°, mit projizierter Maske und nachgezogenen Messpunkten. (in Zusammenarbeit mit dem Institut für Waffentechnik und Ballistik der UniBW-M, Prof. Höcherl)

2.3 Schwerminerale für hohe Schalldämmung und Strahlungsabschirmung - AiF-Nr. 17798-N

Handelsübliche Kalksandsteine werden aus den Massenrohstoffen Kalk, natürlichen mineralischen Gesteinskörnungen und Wasser produziert. Als Gesteinskörnungen für höhere Rohdichten werden meistens Quarzsande oder auch gebrochenes Natursteinmaterial, wie z.B. Basalt, Diabas, Gabbro und Grauwacke eingesetzt. Mit den herkömmlichen silikatischen Gesteinskörnungen lassen sich maximale Rohdichten der Klasse 2,2 erreichen. Um besonders hohe Steinrohdichten für einen besonders hohen Schallschutz oder für Mauersteine mit einer Abschirmwirkung gegenüber elektromagnetischer oder ionisierender Strahlung zu erreichen, wurde die Eignung von natürlichen Gesteinskörnungen untersucht, die in ihrem Kristallgitter Eisen- oder anderweitige schwere Metallionen enthalten. Derartige Minerale sind grundsätzlich für die Herstellung von Baustoffen geeignet, z.B. Baryt für Schwerbetone. Sie sind in Deutschland oder auch im benachbarten Ausland erhältlich. Mit diesem Forschungsprojekt wurden die Schwermineralsande ausführlich untersucht und die Zusammenhänge zwischen den Rohstoffeigenschaften von Schwermineralsanden und herkömmlichen Kalksandsteinrohstoffen, den verfahrenstechnischen Herstellparametern und den Eigenschaftswerten von Kalksandsteinprodukten analysiert. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die Herstellung von Kalksandsteinen unter Einsatz verschiedener Schwermineralsande grundsätzlich möglich ist. Je nach Art des Schwerminerals, Zugabemenge, Korngrößenverteilung, Reindichte und anderer relevanter Parameter konnten Steinprüfkörper der Rohdichteklassen 2,2 und 2,4 sowie im Extremfall 2,8 im Labor erzeugt werden. Auf Ausblühungen und Verfärbungen ist zu achten, siehe Abb. 2 [4].

Quarz ρ_{Rein} = 2,65 kg/dm³ | Hämatit ρ_{Rein} ~ 4,8 kg/dm³ | Magnetit ρ_{Rein} ~ 5,0 kg/dm³ | Baryt ρ_{Rein} ~ 4,2 kg/dm³

Abb. 2: Quarzsand und schwere Gesteinskörnungen

2.4 Mischvorgang – AiF-Nr. 18187-N

In diesem Projekt wurde untersucht, welche Einflussgrößen die Qualität von Kalk-Sand-Mischungen bestimmen und welche Wechselwirkungen zwischen den Einflussparametern vorliegen. Dazu wurden zunächst im Labormaßstab, dann im Technikum und schließlich in Kalksandsteinwerken praxisnahe Untersuchungen durchgeführt. Insgesamt ist festzustellen, dass der Mischvorgang an sich relativ robust ist. Dennoch zeigen die Versuche deutliche Optimierungspotenziale für die betriebliche Produktionspraxis auf. So konnte an Prüfserien, deren Rezeptur mittels Packungsdichteberechnung kalkuliert ist, gezeigt werden, dass durch eine Verlängerung der Mischzeit eine leichte Steigerung der Steindruckfestigkeit erreicht werden kann.

Ein ungleich höheres Steigerungspotenzial ist jedoch durch eine Erhöhung der Pressfeuchte erreichbar. Der Bedeckungsgrad der eingesetzten Gesteinskörnungen mit Kalkhydrat wird als Qualitätsmerkmal von Kalk-Sand-Mischungen angesehen und kann unter Anwendung der digitalen Bildanalyse in Verbindung mit der Raster-Elektronenmikroskopie und EDX-Mapping leicht quantifiziert werden. Beispielsweise steigt der Bedeckungsgrad der Gesteinskörner mit Kalkhydrat mit zunehmender Kalkdosis (CaO = 5 / 7 / 9 M.-%) von 61 über 67 bis 73 % deutlich an. Die Steindruckfestigkeit nimmt aufgrund des höheren Kalkangebots und wahrscheinlich damit verbunden aufgrund des höheren Bedeckungsgrades der Gesteinskörner mit Kalkhydrat zu, siehe Abb. 3. Korrelationen zwischen den anderen Mischparametern (Wassergehalt, Mischzeit, Drehzahl) und der Steindruckfestigkeit wurden nicht festgestellt. Untersuchungen in zwei Kalksandsteinwerken bestätigen die Labor- und Technikumsversuche [5].

Sand A 0/4 mm
breite KGV,
hohe Packungsdichte
Φ = 63,2 Vol.%
mittlerer Korn-Ø = 1,5 mm

Sand B 0/4 mm
Feinstkornmangel,
geringere Packungsdichte
Φ = 59,9 Vol.%
mittlerer Korn-Ø = 2,7 mm

Sand C 0/4 mm
Feinstkornüberschuss,
geringere Packungsdichte
Φ = 60,6 Vol.%
mittlerer Korn-Ø = 0,8 mm

Abb. 3: Einfluss der Korngrößenverteilung und der Kalkdosis auf die Packungsdichte und Steindruckfestigkeit

2.5 Ausfallkörnungen – AiF-Nr. 18896-N

Die kostengünstige Produktion von Kalksandsteinen mit hohen Rohdichten ist für die Erstellung von Mauerwerk mit hoher Schalldämmung von großer Bedeutung. Besonders für hochbelastbare, schlanke, lastabtragende Wände, die weniger Bauraum einnehmen, werden Kalksandsteinprodukte mit hoher Festigkeit, Rohdichte und Maßgenauigkeit benötigt. Aus der Beton- und Asphalttechnologie ist bekannt, dass mittels sog. Ausfallkörnungen (unstetige Korngrößenverteilungen, d.h. Kornbandlücken) mineralische Baustoffe mit höheren Rohdichten produziert werden können. Bisher basieren Kalksandsteinrezepturen ausschließlich auf der Verwendung stetiger Korngrößenverteilungen, womit KS-Produkte mit Rohdichten von maximal 2,0 bis 2,2 kg/dm^3 erzeugt werden können. Der günstige Effekt von Ausfallkörnungen (Erhöhung der Packungsdichte und der Verdichtungswilligkeit der Mischung) wurde auf die Kalksandstein-Technologie übertragen, so dass die höheren Rohdichteklassen 2,2 und 2,4 mit kostengünstigen Gesteinskörnungen besser erreicht werden können. Mit Hilfe einer vorhandenen Packungsdichtesoftware „BdP“ der Universität Kassel wurde in Simulationsrechnungen und anschließend experimentell untersucht, bei welchen Kornbandlücken (Anzahl, Lage und Breite) ein Packungsdichtezuwachs vorliegt. In diesem Zusammenhang wurde mit dem an der TU Clausthal für die Zementtechnologie entwickelten Software („RaSim“) das Verdichtungsverhalten von Kalk-Sand-Rohmischungen mit dem Ziel der oben beschriebenen Packungsdichteerhöhung simuliert. In den Kalksandsteinwerken werden entsprechende Kosteneinsparungen bei gleichzeitiger Qualitätssteigerung erwartet [6].

Abb. 4: Beispiele für Ausfallkörnungen mit Kornbandlücken

2.6 Ablaufsimulation II – AiF-Nr. 20 EWN

Das Ziel dieses Projektes ist es, die bereits entwickelte und erfolgreich getestete Methodik zur Anwendung einer Materialflusssimulation in Kalksandsteinwerken (KSW) auf die Steuerung und Regelung der Produktionsabläufe hin auszulegen. So sollen Aufträge nicht mehr ausgehend von einem Planzustand, sondern ausgerichtet am gegenwärtigen Ist-Zustand der Produktion, ressourcenoptimal eingesteuert werden. Diese betriebsbegleitende Simulation ist zusätzlich in der Lage, Abweichungen automatisch vorauszuberechnen bzw. zu identifizieren und bei Bedarf gegenzusteuern. So findet das langfristig planerisch eingesetzte Simulationstool den Weg in die kurzfristige Regelung der Produktionsabläufe. Um das zu erreichen, werden nach der Konzeption einer auf KSW zugeschnittenen IT-Infrastruktur zum Echtzeitzugriff auf Betriebsdaten, Modelle entwickelt und validiert, die durch Kopplung von Simulation und Algorithmen zügig ressourcenoptimale Produktionsabläufe errechnen, welche auf dem momentanen Stand der Produktion aufsetzen. Durch die Echtzeitanbindung können zusätzlich Methoden entwickelt werden, die aus erfassten Fertigungsdaten heraus Abweichungen von den vorgegebenen Produktionsabläufen durch mathematische Modelle prognostizieren bzw. identifizieren und auf diese automatisiert mit einer optimierten Umplanung reagieren. Als Ergebnis wird eine an verschiedenen Testmodellen validierte Methodik für ein Unterstützungssystem erwartet, durch das die Produktion nahezu ohne Personaleinsatz ressourcenoptimal eingelastet ist. Zusätzlich kann dieses Tool zur Absicherung von Investitionen/Modernisierungen, zur Überwachung und Regelung der Fertigung verwendet werden. Aufgrund fehlender Experten zur Entwicklung der vorgestellten Methodik blieben speziell KMU diese Neuerungen vorenthalten. Durch die fortlaufende, automatisierte Überwachung und Steuerung können nun aber alle operativen Abläufe trotz Fachkräftemangels und Kostendruck konstant auf einem ressourceneffizienten Niveau gehalten werden, siehe Abb. 5 [7, 8].

Abb. 5: Beispiel – Reaktion des Programms auf ungeplante Ereignisse unter Einbindung von Echtzeitdaten

2.7 Statistische Versuchsplanung - Prognose der Steineigenschafen – AiF-Nr. 18570-N

In diesem Projekt wurden die multifaktoriellen Zusammenhänge der Kalksandsteinherstellung mittels statistischer Versuchsplanung erstmals systematisch untersucht. Ziel ist es, den Herstellprozess zwecks Reduzierung der Produktionskosten, Energieverbräuche und der umweltrelevanten Emissionen weiter zu optimieren. Dazu wurden

- drei Mischungsfaktoren:
  - Sandanteil: 85 % bis 91 %
  - Kalkanteil: 5 % bis 9 %
  - Wasseranteil: 4 % bis 6 %
- zwei kategoriale Faktoren:
  - Kalkart: CL90 oder CL80
  - Sandart: 1, 2, 3, 4 oder 5 und
- vier stetige Faktoren:
  - Aufheizphase: 0.5, 1, 1.5 h
  - Haltephase: 4, 5, 6 h
  - Härtedruck: 12, 14, 16 bar
  - Pressdruck: 10, 12, 14 bar

variiert. Es wurde ein sog. D-optimaler Versuchsplan mit 3 Zentralpunkten erarbeitet. Dadurch konnte die Anzahl der erforderlichen Experimente (Herstellung von Kalksandstein-Musterserien im Technikum) drastisch auf 72 Serien reduziert werden. Hauptzielgröße ist die Steindruckfestigkeit. Mit diesem Projekt ist es gelungen, die Zusammenhänge zwischen den Rohstoffeigenschaften, den verfahrenstechnischen Herstellparametern und wesentlichen Steineigenschaften (Druckfestigkeit, Rohdichte etc.) zu modellieren und verschiedene Qualitätskennwerte mit einer guten Genauigkeit vorherzusagen. Beispiel: Mit dem Prognosetool können verschiedene Herstellparameter (Sieb-

linie, Kalkdosis, Pressdruck Intensität der Dampfhärtung) ausgewählt werden. Die Software prognostiziert anschließend die Steindruckfestigkeit, siehe Abb. 6 [9].

Abb. 6: Bedienoberfläche des Prognosetools für die Steindruckfestigkeit (SPOAK)

Literatur

[1] EDEN, W.; MIDDENDORF, B.; OTTEN, S.: Reduzierung des Energieverbrauchs und der CO_2-Emissionen durch anorganische Zusätze bei der Kalksandsteinherstellung - Reaktions- und Kristallisationsbeschleuniger, FVKS, Fb. 114 und 124, Hannover, 2012 und 2016

[2] EDEN, W.; MIDDENDORF, B.; OTTEN, S.: Einsatz von CSH-Phasen als Reaktionsbeschleuniger bei der Herstellung von Kalksandsteinen zur Reduzierung des Energieverbrauchs und klimaschädlicher Emissionen - Teil 2, AiF-Nr. 18413-N, Forschungsbericht Nr. 124 der Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V., Hannover 2017

[3] BURTSCHER, W.; EDEN, W.; RUMPLMAYR, S; THIENEL, Ch.: Steigerung der Beschusssicherheit von Kalksandstein-Mauerwerk durch Optimierung der Gefügeauslegung, AiF-Nr. 18429-N, Forschungsbericht Nr. 125 der Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V., Hannover 2017

[4] BOHNE, T.; EDEN, W.; EICHHORN, C.; WOLTER, A.: Einsatz von natürlichen Schwermineralsanden zur Steigerung der Rohdichte von Kalksandsteinen, Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V., Forschungsbericht Nr. 121, Hannover, 2016

[5] EDEN, W.; MIDDENDORF, B.; OTTEN, S.: Optimierung von Kalk-Sand-Mischungen und Entwicklung eines Praxis-Prüfverfahrens zur Bewertung der Mischungsqualität, Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V., Forschungsbericht Nr. 123, Hannover, 2016

[6] EDEN, W.; EICHHORN, C.; WOLTER, A.: Steigerung der Produktqualität und Reduktion der Produktionskosten bei der Kalksandsteinfertigung durch Einsatz

unstetiger Gesteinskörnungen (sog. „Ausfallkörnungen"), Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V., Forschungsbericht Nr. 127, Hannover, 2018

[7] DONHAUSER, T.; BAIER, L.; EBERSBACH, T.; FRANKE, J.; SCHUDERER, P.: Simulationsbasierte Optimierung von Fabrikabläufen – Implementierung und Test eines Algorithmus zur ereignisbasierten Regelung der Materialflüsse, Ingolstadt/Erlangen 04/2018

[8] DONHAUSER, T.; EBERSBACH, T.; FRANKE, J.; SCHUDERER, P.: Rolling-reactive Optimization of Production Processes in a Calcium Silicate Masonry Unit Plant Online Simulation, 51th CIRP Conference on Manufacturing Systems, Elsevier, 2018

[9] BECKER-EMDEN, Ch.; EDEN, W.; KUHNT, S.; MIDDENDORF, B.; SCHADE, T.: Optimierung des Herstellungsprozesses zur Reduzierung der Produktionskosten und Qualitätssteigerung von Kalksandsteinen mittels statistischer Versuchsplanung, Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V., Forschungsbericht Nr. 126, Hannover, 2018

Ansprechpartner:

Dr.-Ing. Wolfgang Eden
Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V.
Entenfangweg 15
30419 Hannover
wolfgang.eden@kalksandstein.de

Mohamed Abd Elrahman, Sang-Yeop Chung, Pawel Sikora, and Dietmar Stephan

Investigation on the effect of filler type on the properties of ultra-lightweight foamed concrete

1 Abstract

Foamed concrete is a promising material in modern building industry because of its simple technology and wide range of applications. It has unique characteristics and a considerable potential as a material for use in the construction field. Conventional foamed concrete can be produced with plastic density of 600 – 1600 kg/m³. However, at low density < 500 kg/m³, it prone to be unstable in the fresh state which is limiting the applications of foamed concrete. In this investigation, high porosity foamed concrete was prepared by adding preformed foam to a Portland cement slurry. The focus of this research is to study the properties of ultra-lightweight foamed concrete with two different densities categories 250 and 500 kg/m³. The density of concrete is varied by using different foam:paste ratios. The effect of different fillers on the properties of low density foamed concrete has been studied. Fly ash, fine fly ash and fine sand are used to partially replace Portland cement. Concrete properties including fresh density and consistency in the fresh state, compressive strength as well as thermal conductivity of hardened state have been evaluated. Optical (light) microscopy and scanning electron microscopy (SEM) have been used to characterize pore structure. Eight different foamed concrete mixes have been prepared and tested. The experimental results show that under the same bulk density, the 28 days compressive strength of foamed concrete depends mainly on the filler type. On the other hand, thermal conductivity is related primarily to the density of foamed concrete and influence of the composition of the mixture is negligible. The type of the used filler has a considerable influence on the average pore size which influence the material properties in the hardened state. In addition, the use of fine pozzolanic materials improved the microstructure, decreases the pore size, makes it more homogeneous and with narrow distribution. The results achieved in this work may offer insight into the low cost preparation and application of foamed concrete with better thermal insulation properties than other types of lightweight concretes.

2 Literature

Recently, an increasing interest is paid to improve the thermal insulation of buildings in order to save energy and to reduce the ecological problem. Buildings consume about 40% of the global energy consumptions for thermal comfort and consequently are responsible for huge amount of carbon emission globally [1]. Therefore, high efficiency energy utilization in buildings becomes a principle policy for many countries. Reducing the energy consumption from buildings sector will help enormously in the whole strategy of climate change mitigation and reducing energy consumption [2]. Generally, thermal

energy flows from the hot place to the cooler place. In winter, it moves from inside the building to outside, while in the summer, heat transfer is from outside to the inside through the walls. Thermal walls insulation is important because it decreases the heat transfer and reduce the energy consumption rate. Several insulating materials have been developed to decrease the energy losses from the buildings and to meet the stability and strength requirements of structures. Foamed concrete represents one of the ideal materials for such applications because of the high thermal insulation efficiency as well as the reasonable mechanical characteristics.

Foamed concrete is a cellular material with numerous pores inside, and these pores size, shape and distribution are significant factors in determining the material characteristics [3]. It has high flowability and high thermal insulation properties. It has been widely used as a promising building material due to its low energy consumption, low cost and high energy saving characteristics [4, 5]. Foamed concrete can be produced with a wide range of densities: 600 – 1600 kg/m^3. Due to distinctive properties of foamed concrete, it can be applied in many civil engineering areas such as filling insulation, lightweight blocks, thermal and acoustic insulation, trench reinstatement and soil stabilization [6]. The pore size distribution, pores volume and shape are strongly affecting the microstructure and the characteristics of foamed concrete [7,8]. Foamed concrete contains high portion of pores inside which enhances the thermal insulation but on the other hand the compressive strength and stiffness are significantly decreased. In addition to the pore shape and size, the foam stability has a significant role on the properties of concrete. Stable foamed concrete production depends on many factors such as type of foaming agent and the method of preparing the foam. The basic materials for foamed concrete are cement, water and foam. Sometimes fine sand, fly ash, superplasticizer and fibers are used. For a given density, the compressive strength of foamed concrete using fly ash as a filler has higher strength to density ratio than equivalent sand based foam concrete. The foaming agents are commonly synthetic. The content of foam agent has a considerable effect on the properties of fresh and hardened concrete. The foam quality was of great importance because it represents the stability of the foamed concrete and also affected its strength and stiffness. In the foamed concrete the strength is highly influenced by the foam agent rather than its reliance upon the water-cement ratio [6]. The stability of the concrete mix depends mainly on the water-solid ratio as well as on the foam quantity and quality. These parameters have also considerable influences on the foamed concrete consistency [9]. In this research, several foamed concrete mixtures were prepared and tested to study the influence of filler type on its characteristics.

3 Experimental program

3.1 Raw materials

Ordinary Portland cement CEM I 52.5 R according to EN 197-1 provided by HeidelbergCement (Leimen, Germany) has been used to prepare foamed concrete. Fly ash and fine fly ash according to EN 450-1 provided by BauMineral GmbH (Germany) are used as filler. In addition fine sand (0.10 – 0.50 mm) has been used to compare its performance with other binder. Table 1 presents the physical and chemical compositions of the used binder. A tailor-made polycarboxylate superplasticizer (Sika –Viscocrete)

without de-foaming agent which is compatible with the foaming agent is also used to achieve a workable concrete with consistency class of F3/F4 according to EN 206-1. A foaming agent provided by Sika Germany is used to produce the foam. To enhance the homogeneity and stability of the mix, a viscosity enhancing admixture (Sika Stabilizer ST3) has been used. Eight foamed concrete mixtures with densities of 250 and 500 kg/m³ were designed and prepared. The proportions of all mixes are presented in table 2.

Table 1 Chemical and physical properties of the used binder

Material	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	density (g/cm³)	Surface area (cm^2/g)
CEM I 52,5 R	66.2	20.6	3.3	4.9	1.3	0.1	0.43	2.8	3.15	3860
Fly ash	4.8	47.9	21.0	4.6	1.4	0.7	1.1	0.8	2.27	2930
Fine fly ash	6.0	53	25.0	6.0	1.0	1.5	1.9	1.1	2.45	6400
Fine sand		98.5	0.7	0.1					2.67	760

Figure 1: Particle size distribution of fine materials

Table 2 Mix compositions of foamed concrete

Mix	Cement (kg/m³)	Fly ash (kg/m³)	FFA (kg/m³)	FS (kg/m³)	W/b	SP (kg/m³)	Stabilizer (kg/m³)	Foam:Paste (vol.)
C 250	200	-	-	-	0.4	3.00	0.75	4:1
FA 250	140	60	-	-	0.4	1.80	0.90	4:1
FFA 250	140	-	60	-	0.4	2.58	1.50	4:1
FS 250	140	-	-	60	0.4	2.60	2.50	4:1
C 500	400	-	-	-	0.4	4.00	1.00	2:1
FA 500	280	120	-	-	0.4	3.20	0.80	2:1
FFA 500	280	-	120	-	0.4	4.20	1.30	2:1
FS 500	280	-	-	120	0.4	3.80	2.40	2.1

3.2 Foam concrete preparation

A foam generator SG S9 provided by Sika Germany has been used to produce the foam. The dosage of the foaming agent is 2 (wt.-% of the water and the applied water pressure is 3 bar. As recommended by the provider the foam should be continuously produced without pulses in order to achieve a high stability of the foam. To achieve that the compressed air pressure should be adopted until the foam is produced uniformly and steadily. The foam density has been measured and it was about 35 kg/m³. In the mixing process, first the binder is dry mixed in a bucket mixer for 30 seconds and after that the water, superplasticizer and stabilizer are added and mixed for additional three minutes. Parallel to that the foam is produced and the required volume is measured. A 50 liters Zyklos concrete mixer is used to mix both components; the foam and the paste. The fresh properties including the flow table test according to EN 206-1 is measured but without dropping or raising (jolting) the flow table as it might affect the stability of the foam bubbles. A standard container with known volume has been used to measure the fresh density of concrete. The 10 cm cubic molds have been filed without compaction. After 24 hours the samples were demolded and cured in a climate chamber with controlled humidity and temperature of 99% and 21 °C respectively.

3.3 Tests

3.3.1 Compressive strength

The compressive strength has been measured using 100 mm cubes. The test has been carried out in accordance with EN 12390-3 at 28 days. A digital modern crushing machine (Toni Technik, Zwick Rowell, Germany) according to EN 12390-4 has been used. At the day of testing, the surface of the concrete samples were dried and the test were performed. Three specimens of each mix were tested and the mean value is considered.

3.3.2 Thermal conductivity

In this research, the Hot Disk device according to ISO standard 22007-2 is used to measure the thermal conductivity of foamed concrete. Because of the high sensitivity of thermal conductivity to the moisture content of the concrete, the concrete samples were oven dried at 105 °C until a constant mass. After cooling down to room temperature in zero humidity conditions, the thermal conductivity measurements were carried out. Cubical samples with 100 mm edge size have been used and the measurements were performed on all sides. Two samples are needed for each measurement and in between the Hot Disk sensor is fixed. From the six values attained by the Hot Disk, the mean value is calculated and considered in this investigation.

4 Results and discussion

4.1 Foamed concrete density

The concrete mixes have been designed based on the concept that the chemically bound water is about 20 wt.- % of cement content. The slump flow of all mixes has been measured and adopted by adjusting the superplasticizer content to achieve the required consistency F3/F4 according to EN 206-1. Figure 2 shows the results of fresh and hardened densities of foamed concrete. The dry density has been calculated by dividing the dry mass by the sample volume. The dry mass is obtained by drying the samples in oven at temperature 105 °C till constant mass. It is clear from the results that the dry density of foamed concrete of the first series is closed to the designed value, 250 kg/m³. The highest density was for mix with fine sand it reached 290 kg/m³. Similarly, the dry density of the second series is closed to the target value, 500 kg/m³. Likewise mix FS with fine sand has the highest density compared to other mixes in the same series.

Density kg/m³
700
600
500
400
300
200
100
0
Fresh density
Dry density
C 250 FA 250 FFA 250 FS 250 C 500 FA 500 FFA 500 FS 500

Figure 2: Fresh and dry densities of foamed concrete mixes

4.2 Compressive strength

Figure 3 shows the results of compressive strength of different foamed concrete mixes. Mixes with low density have compressive strength lower than other mixes with higher density as it is well known [6]. In the first series, the control mix (C250) exhibited compressive strength of about 0.9 MPa which is similar to the mix with fine fly ash (FFA 250). Incorporation of normal fly ash shows a slight decrease of compressive strength. However, fine sand dramatically reduces the compressive strength to 0.3 MPa (mix FS 250). On the other hand, increasing the density resulted in obvious improvement in compressive strength of all mixes. FS 500 made by replacing 30 wt.- % of cement with fine sand has the lowest compressive strength, about 1.7 MPa. In contrary, mix FFA 500 has the highest compressive strength, 3.9 MPa.

The compressive strength of foamed concrete depends mainly on both density and filler type. As the density increases the compressive strength increases [9]. In addition, the filler type has important role on compressive strength at different density levels. The addition of fine sand reduces the compressive strength significantly. It does not have any pozzolanic activity and consequently it reduces the strength. However, the use of fly ash and fine fly ash improve the strength of foamed concrete. This result is in a good agreement with other researchers [10], who reported that increasing fly ash content increases the compressive strength compared to fine sand. Foamed concretes made with fine fly ash have compressive strength comparable to the control mix at different density classes. The addition of fly ash as well as fine fly ash improves the homogeneity of the mixture due to their higher fineness and the spherical shape of the particles.

Figure 3: Compressive strength of foamed concrete at age of 28 days

4.3 Thermal conductivity

Because of the cellular microstructure of foamed concrete, its insulation properties are very important. The main advantages of foamed concrete are its low density as well as

its low thermal conductivity. In this research thermal conductivity of foamed concrete has been measured using Hot Disk. Figure 4 shows the experimental results of thermal conductivity of foamed concrete. From the first look, it is obvious that the thermal properties of foamed concrete depend mainly on the density. The composition of the mix and the filler type do not have significant influence on thermal conductivity. Mix FA 250 has a bit lower conductivity than the control mix due to the small difference in the dry density as can be seen in figure 2. Mixes with fine sand have higher density and as results have higher thermal conductivity.

Figure 4: Thermal conductivity of foamed concrete mixes

4.4 Foamed concrete microstructure

In this research, scanning electron microscopy (SEM) and light microscopy have been used to examine the microstructure characteristics of foamed concrete specimens. Figure 5 shows the light microscopy images of foamed concrete with different composition. As can be clearly seen, in mix FS 250, the pores are bigger than in other mixes. The use of fine sand destroys the smaller pores and merge them together which results in bigger pores. The big pores are not homogeneously distributed thus the structure is weakened, and the strength is reduced as reflected by the results of compressive strength test. In contrary, foamed concrete mixes with either cement alone or in combination with fly ash show a homogeneous distribution of the pores. Moreover, the pore sizes are smaller than in the case of fine sand. Figure 6 shows the SEM images of fly ash foamed concrete with two different densities; 250 and 500 kg/m³. The images illustrate the distribution of the pores and the wall of cement stone between them. In the lower density mix, the walls are very thin and they became thicker with increasing the density. The images show the homogeneous distribution of pores as well as the cement stone which results in higher strength compared to mixes with fine sand. The role of fly ash to improve the distribution of pores has been reported by other researchers [11].

C 250

FA 250

FS 250

Figure 5: Light microscopy images of foamed concrete mixes

FA 250

FA 500

Figure 6: SEM images of foamed concrete with fly ash

Conclusions

In this study, two series of foamed concrete have been prepared and tested. The main target of this investigation is to study the influence of filler type on the properties of foamed concrete with two different density classes. From the experimental results the following conclusion can be drawn:

1- Dry density of the foamed concrete is the main factor controlling the compressive strength.
2- At the same dry density level, the compressive strength of foamed concrete depends mainly on the filler type.
3- Fine fly ash is more effective in improving the compressive strength of foamed concrete than normal fly ash and fine sand.
4- The filler type does not have significant influence on thermal conductivity of foamed concrete, while the concrete density is the main factor.
5- Incorporation of fly ash makes the distribution of pores more homogeneous as illustrated by SEM images.
6- The use of fine pozzolanic materials improved the microstructure, and makes the air bubbles small, more homogeneous and with narrow distribution

Acknowledgements

The project is supported by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF, Project number: 13XP5010B and 01DR16007).

References

1 V.V. Tyagi, A.K. Pandey, D. Buddhi and Richa Kothari, Thermal performance assessment of encapsulated PCM based thermal management system to reduce peak energy demand in buildings, Energy and Buildings 117 (2016) 44-52.
2 Luis Perez-Lombard, Jose Ortiz and Christine Pout, A review on buildings energy consumption information, Energy and Buildings, Volume 40, Issue 3, 2008.
3 S. K. Lim, C. S. Tan, O. Y. Lim, Y. L. Lee, Fresh and hardened properties of lightweight foamed concrete with palm oil fuel ash as filler, Construction and Building Materials 46 (2013) 39–47.
4 E. P. Kearsley, P. J. Wainwright, The effect of porosity on the strength of foamed concrete, Cement and Concrete Research 32 (2002) 233–239
5 S. Wei, C. Yiqiang, Z. Yunsheng, M. R. Jones, Characterization and simulation of microstructure and thermal properties of foamed concrete, Construction and Building Materials 47 (2013) 1278–1291
6 Y.H. Mugahed Amran, Nima Farzadnia, A.A. Abang Ali, Propertie and applications of foamed concrete; a review, Construction and Building Materials 101 (2015), 990-1005.

7 K.-H. Yang, C.-W. Lo, J.-S. Huang, Production and properties of foamed reservoir sludge inorganic polymer, Construction and Building Materials 50 (2014) 421-431.
8 A.A. Hilal, N. H. Thom, A. R. Dawson, On void structure and strength of foamed concrete made without/with additives, Construction and Building Materials 85 (2015) 157-164.
9 K. Ramamurthy, E.K. Kunhanandan Nambiar, G. Indu Ranjani, A classification of studies on properties of foam concrete, Cement and Concrete Composites, 31 (2009) 388-396.
10 E. K. Kunhanandan Nambiar, K. Ramamurthy, Influence of filler type on the properties of foam concrete, Cement & Concrete Composites 28 (2006) 475 – 480.
11 E. K. Kunhanandan Nambiar, K. Ramamurthy, Air-void characterization of foam concrete, Cement and Concrete Research 37 (2007), 221-230.

Authors

Mohamed Abd Elrahman[a,b]

[a] Building Materials and Construction Chemistry, Technische Universität Berlin, Germany
[b] Structural Engineering Department, Mansoura University, Egypt

Sang-Yeop Chung

Building Materials and Construction Chemistry, Technische Universität Berlin, Germany

Pawel Sikora[a,c]

[a] Building Materials and Construction Chemistry, Technische Universität Berlin, Germany
[c] Faculty of Civil Engineering and Architecture, West Pomeranian University of Technology Szczecin, Poland

Dietmar Stephan

Building Materials and Construction Chemistry, Technische Universität Berlin, Germany

Górecka E., Łaskawiec K.

Characterization of ashes from thermal power plants employing ammonia injection and the assessment of their application to concrete production.

Abstract

For several years, fly ash has predominantly been used as a substitute for material in the construction industry, especially either as a raw material or as an additive in the cement industry all over the world. Fly ash can be referred to as either cementitious or pozzolanic depending on the CaO content. The pozzolanic properties make it useful for cement replacement in concrete and other building applications by improving the long term durability properties of concrete and reducing the risk of cracking in the material in its early stage. In addition, partial replacement of cement with fly ash could reduce production cost and is a mode of comprehensive utilization of problematic by-product.

Recently, in order to protect human health and environment from the negative effects of NO_x, EU Commission has implemented new limits for NO_x emission from combustion plants. To fulfil the demands special measures are necessary such as selective non catalytic reduction (SNCR) or selective catalytic reduction (SCR) techniques, both involving injection of ammonia or urea in the combustion gas to reduce NO_x to harmless N_2 and H_2O. However, so far the effect of employing ammonia injection on the obtained after combustion fly ash properties and, subsequently, on the building materials produced form the ash has not been analysed. As it was already mentioned, fly ash can be effectively utilized in various civil engineering projects and the rate of ash reuse reaches in EU almost 95%. Because of that, the investigation in the presented in this work field is of a great importance for both energy as well as construction industries.

In the article, the physicochemical characterization of ashes from power plants where ammonia injection is applied for an efficient NO_x reduction is presented. In addition, chemical methods according to EN 450-1 standard are also used to determine pozzolanic properties. Besides, conducted physical tests include grain-size distribution and water demand parameters. Detailed analysis of mentioned parameters is crucial for the formulation of new process guidelines for the production of various building materials, mainly concretes, with the use of ashes from plants which employ ammonia injection to reduce NO_x emission.

Key words fly ash, NO_x reduction, comprehensive utilization

1. Introduction

Fly ash is valuable raw material for the production of building materials and products. The use of fly ash as a mineral addition to cement has a positive effect on the final quality of concrete. As a result of pozzolanic reaction, which consist in binding calcium hydroxide released during hydrolysis C_3S to form C-S-H, content of free $Ca(OH)_2$ decreases. The direct result pozzolanic reaction is therefore binding chemical active calcium hydroxide and transformation into more stable components with binding properties. Additional products resulting from the pozzolanic reaction, have undeniably an impact on the microstructure and texture of hardened cement paste. It has been confirmed experimentally that as a result of the use of pozzolanic additives to Portland cement, not only the total porosity of the materials is reduced, but also a favorable modification of the pore structure takes place. Capillary pore volume, which are responsible for strength traits and tightness of concrete, is reduced and the number of gel pores increases. Additionally the presence of pozzolana has a positive effect on the microstructure of the contact zone, which occurs between the cement paste and the aggregate grains[1,2].

In order to protect health and the environment, the European Parliament and Council Directive 2010/75 / EU of 24 November 2010 on industrial emissions (Directive 2010/75 / EU, the so-called "IED Directive") introduced a number of very important changes to the previous regulation concerning integrated environmental protection, among others, a significant tightening of the standards of nitrogen oxide emissions [3,4]. Combustion of fuels in thermal power plants is one from the basic, anthropogenic sources of NO_x in industrialized countries. In the exhaust gases, about 95% NO_x (sum of NO and NO_2) is present as NO. The nitric oxide (II) is relatively harmless, but released into the atmosphere reacts with oxygen to nitric oxide (IV). NO_2 is brown, is a brown, irritating, acid gas that reacts in the atmosphere with a hydroxyl radical to give nitric acid. In this way, NO_x contributes to the formation of acid rain and eutrophication, as well the formation of ozone hole and photochemical smog [5].

The direct consequence of adapting energy in Poland to the standards imposed by the above-mentioned directive are the launch of new flue gas denitrification installations in January 2016.

Apart from the obvious benefits of the implementation of new exhaust gas treatment systems by power plants, such as selective non-catalytic reduction (SNCR) and selective catalytic reduction (SCR), it is not without significance that they have on effect on the quality and quantity of combustion by-products (UPS), in this fly ash. During these processes a part of ammonia (unreacted ammonia) remains unused and is absorbed by the fly ash[5].

The article presents different possibilities of using fly ash with ammonia for the production of aggregate concrete.

2. State of knowledge

The pozzolanic properties of fly ash gets activated during the process of hydration cement. This is due to the generation the free of the high alkaline free lime. However, if

ammonia is present in the fly ash due to this high alkalinity, the ammonium ion in the solution get converted to molecular ammonia, which is subsequently liberated in the form of gas[6,7]. This process can be represented by the following reaction[8]:

$$NH_4 + OH \leftrightarrow NH_3 + H_2O$$

Ammonia present in the fly ash is highly soluble in water, and hence pH plays a vital role on ammonia speciation in solutions of fly ash and water[8]. Ammonium, which is present in acid fly ash, as ammonium ion is a highly soluble and easily leached constituent. Leaching of ammonium ion appears to be linearly varying with the ammonia concentration in the ash. Acidic fly ash has a potential for retaining large amounts of ammonia from the flue gas[9].

Fly ash, as already mentioned, is a valuable component of the plain concrete and new generation concrete. Fly ash due to the spherical shape of grains improves the workability of the concrete mix. Cements with the addition of fly ash are a very good binding material for the production of concrete, because they improve the resistance of concrete to aggressive environments. Fly ash and ash cement are also willingly used in the production of elements subjected to low-pressure heat treatment, because they reduce the shrinkage of concrete [1,2].

The correct use of fly ash in concrete technology belongs to the sustainable development strategy, among others things due to the optimization of cement consumption, saving natural resources of mineral raw materials and reducing the negative impact on the natural environment by limiting the amount of stored by-products of industrial processes such as fly ash [1,2,7,10].

An increased content of ammonia in fly ash may pose a risk with regard to its further use in building materials. The influence of these ashes on the properties of the mixture as well as the usable properties of aggregate concretes was tested.

3. Results and discussion

3.1 Installations for the reduction of nitrogen oxides in Power Plant A and B

From the selected power plants A and B, a representative sample of fly ash with various ammonia content were downloaded in determined manner. During taking a samples of fly ashes from under the electro-filter, work parameters of boilers and SCR installations (power plant A) and SNCR (power plant B) were registered. The SCR technology used on the block boilers in EC A consists in the chemical binding of nitrogen oxides through ammonia (NH3). The EC A uses ammonia water with a concentration of 24% ammonia. The reaction is shown below:

[1] $NO + NH_3 + ¼ O_2 \rightarrow 3/2 H_2O$

[2] $2 NO_2 + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 3 N_2 + 6 H_2O$

[3] $NH_3 + 5/4 O_2 \rightarrow NO + 3/2 H_2O$

In SCR technology, the use of a catalyst reduces the reaction temperature to the level of 150÷450 °C (optimally 300÷400 °C), which allows to introduce ammonia already outside the combustion chamber, and the use of a catalyst allows optimal use of the reagent.

In power plant B is used a selective non catalytic reduction (SNCR), which is one of the secondary (ie affecting previously created during the combustion process NOx molecules) methods of reducing the emission of nitrogen oxides.

The course of the chemical reduction of NO_x in the installation of boiler no. 4 is following:

$$CO(NH_2)_2 + 2\,NO + 0{,}5\,O_2 \rightarrow 2N_2 + CO_2 + 2H_2O$$

Presented reaction runs completely, if at the injection site of ammonia (urea) the ideal thermal conditions take place. In industrial conditions is very difficult to obtain a homogeneous temperature in the entire cross section of the combustion chamber due to the possible operation of boilers by different load. The influence of temperature on reactions between the reagent and NO_x is decisive. If the temperature in the combustion chamber is too high, oxidation of ammonium radicals to NO takes place. This situation may even result in an increase in the NO_x concentration in the combustion gases. If the temperature is too low, the ammonium radicals will react with NO_x, which can cause ammonia (NH_3) to enter the atmosphere as so-called ammonia leak. Thus, the most important for NO_x reduction using SNCR methods is to maintain in the injection area ammonia (urea) an appropriate temperature window from the range of exhaust temperatures 850 ÷ 1050˚C. The SNCR installation built on 2 boilers at EC Puławy ensures reduction of NO_x emissions from 320 mg/m^3_u to level no higher than 190 mg/m^3_u.

3.2 Properties of ash with ammonia

Fly ashes have been determinationed in accordance with standards EN 450-1:2012 *Fly ash for concrete. Definition, specifications and conformity criteria*, EN 196-2:2013 *Method of testing cement. Chemical analysis of cement*, EN 451-1:2017 *Method of testing fly ash. Determination of free calcium oxide content*. The results are given in table 1. The ash used as an additive to concrete must meet the requirements contained in the above EN 450-1:2012, which are also given in table 1.

Table 1. Chemical composition of fly ashes.

Determined ingredient	Average content of the ingredient (in % by mass)		Requirements for ashes to concrete by EN 450-1:2012
	Fly ash A	Fly ash B	
Loss of ignition	7,01	6,14	≤ 5,0 % by mass (category A) ≤ 7,0 % by mass (category B) ≤ 9,0 % by mass (category C)
free CaO	0,05	0,00	for the content greater than 1,5 % by mass[a]
SO_3	0,40	0,33	≤ 3,0 % by mass
MgO	1,01	0,85	≤ 4,0 % by mass

SiO_2	49,55	51,10	The sum of oxides SiO_2, Al_2O_3, Fe_3O_4 ≥ 70 % by mass
Al_2O_3	26,85	27,53	
Fe_3O_4	6,20	4,82	
TiO_2	1,58	1,59	no requirements
MnO	0,060	0,035	no requirements
CaO	3,45	2,81	no requirements
K_2O	2,22	2,32	total content of alkalis calculated as Na_2O_{eq} ≤ 5,0 % by mass
Na_2O	2,05	1,81	

[a] – It is necessary to carry out volume stability tests according to EN 196-3:2016-12 *Methods of testing cement. Determination of setting times and soundness*

The chemical composition of fly ashes is one of the criteria for their classification. With the analisys of fly ashes with addition of ammonia (table 1) show, that the main components, calculated as oxides, are: SiO_2 i Al_2O_3. The above two oxides are the most important components of silica ashes. The increase in their content increases the pozzolanic properties of the material.

In a smaller amount occur: Fe_3O_4, CaO, K_2O, Na_2O, TiO_2, MgO, SO_3, MnO i free CaO.

The harmful component of silica ashes is carbon, because it causes an ugly, changing colouring in the form of dark spots. Unfavorable is also adsorption on carbon of chemical substances added to the concrete. Standard PN-EN 196-3:2016-12, concerning fly ash for the production of concretes, limits the allowable carbon content, expressed as loss of ignition, to 9% for the "category" C and 7% and 5% respectively for B and A.

The next component of afhes, the amount of which is limited is MgO (0,85÷1,01%). Also, the high sulfur content in the ashes is not beneficial, as it can change the volume of materials even after a longer time.

The tested ash samples obtained from deNOx installation are not significantly different from siliceous fly ashes burned in the traditional way.

Next, according to EN 450-1: 2012 the puzzolanic activity index was determined. Activity index after 28 and 90 days should achieve not less than 75% and 85% strength of mortar made with the same comparative cement. The results in table 2.

Table 2. Index of pozzolanic activity after 28 and 90 days

Ash symbol	Compressive strength after 28 days, average [MPa]		Activity index after 28 days [%]	Compressive strength after 90 days, average [MPa]		Activity index after 90 days [%]
	cement	cement + ash		cement	cement + ash	
A	61,2	51,8	84,6	66,8	60,0	89,8
B		55,9	91,3		63,0	94,3

The results obtained in Table 2 are typical for this type of waste products.

3.3 Results of fresh and hardner concrete

The scope of attempts included the performance of reference concrete (without ash) and concretes with ashes from power plant A and power plant B.

The composition of the concrete was determined assuming obtaining a 30/37 grade of concrete. The composition of the reference concrete mixtures and with ashes for comparison purposes was developed establishing constant amounts of ingredients. In mixtures with ash, 30% cement was replaced by ash (table 3).

Table 3. Concrete composition

Name of the ingredient	Amount of the ingredient [kg/m^3]	
	Control	With ash 30 % mc
Cement 42,5	330	213
Fly ash	-	99
Sand	680	680
Gravel 2-4 mm	230	230
Gravel 4-8 mm	410	410
Gravel 8-16 mm	570	570
Water	180	180

The properties of concrete were determined with help of the following standards:

- consistency of the concrete mix by slump test according to EN 12350-2:2011 *Testing fresh concrete. Slump-test*,
- air content according to EN 12350-7:2011 *Testing fresh concrete. Air content. Pressure methods*,
- compressive strength of concrete according to PN-EN 12390-3:2011+AC:2012 *Testing hardened concrete. Compressive strength of test specimens*,
- water absorption of concrete according to PN-88/B-06250 *Hardened concrete*
- frost resistance of concrete (F50) according to PN-88/B-06250 *Hardened concrete* p. 6.5.1
-

In table 4 the propeties of concrete mixture and hardened concrete are presented.

Table 4. Results of concrete investigations

Quality		Concrete type		
		Control	Witht fly ash A	Witht fly ash B
Consistency, slump cone [mm]		30	30	20
Air content [%]		2,8	1,6	1,7
Compressive strength [MPa/%]	after 28 days	45,4	34,9	36,5
	after 90 days	50,2	43,3	45,3
Water absorption [%/]		5,3	5,9	5,8
Frost resistance, F50 [%]	loss of weight	0,429	0,319	0,149
	lowering strength	24,95	19,01	15,65

For all series of ashes from power plants A and B there was no negative effect of ash with ammonia on the features of the concrete mix. The size of slump cone is in the range of 20-30 mm (class K3 according to PN-88/B-06250) with the fact that concrete mix with ash from power plant A were characterized by the same workability as standard concrete.

As appears from data presented in Table 4 addition of fly ash from power plant A as well as from power plant B results in lowering the strength of the concrete. The reduction of strength does not adversely affect the achievement of concrete class C30 / 37 by concretes with ashes.

There was no asserted significant effect on the water absorption of concrete with the ash from power plants A and B in the ratio of the standard concrete.

There was obtained a much lower drop in strength in the tests of concrete resistance to frost, in the case of using ash from power plant A (24% in relation to control concrete) and from power plant B (37% in relation to control concrete). The most favorable frost resistance is characteristic for concretes with the addition of ash from power plant B.

Summary

- For the ash series from power plants A and B, no negative effect of ash on the features of the concrete mix was found. However, mixtures with ashes from power plant A were characterized by the same workability as standard concrete.
- The beneficial effect of ashes derived from both A and B power plants using ammonia injection to reduce nitrogen oxides on the concrete's resistance to frost was noted.
- Our research shows that the phenomenon of absorbing excess ammonia by fly ash does not adversely affect the production of concrete and its subsequent properties.
- Another consequence of the use of denitrogenation techniques is the increase in the carbon content, which should be taken into account in the production of building

materials. Lowering the carbon content below the limits is necessary to maintain the usefulness of fly ash for standard applications in construction, but also requires additional costs.

-

References

[1] A.M. Neville, *Właściwości betonu*, Polski Cement, Kraków 2000

[2] W. Kurdowski, *Chemia cementu i betonu*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010

[3] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych,

[4] Rozporządzenie Ministra Środowiska z 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji. Dz. U. 2011 nr 95 poz. 558

[5] Gomez-Garcia M.A., Pitchon V., Kiennemann A., Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials [*Zanieczyszczenie tlenkami azotu: podejście do redukcji emisji* NO_x *przy pomocy pochłaniających materiałów katalitycznych*], *Environment International* 2005, nr 31, s. 445–467

[6] Gasiorowski S.A., Hrach F.J., Method for Removing Ammonia from Ammonia Contaminated Fly Ash [*Sposób usuwania amoniaku ze skażonego amoniakiem popiołu lotnego*], U.S. Patent No. 6,077,494, 2000

[7] K. Łaskawiec, P. Gębarowski, K.Kramek-Romanowska, *Effect of dE-NOx techniques employed in thermal power plants on fly ash properties*, ActaEnergetica, 2016, 4/29, 58-68

[8] Bittner J., Gasiorowski S., Hrach F., Removing Ammonia from Fly Ash [*Usuwanie amoniaku z popiołów lotnych*], Proceedings of International Ash Utilization Symposium, The University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, Lexington, USA, 2001, Paper No. 15

[9] Murarka I.P. i in, Leaching of Selected Constituents from Ammoniated Fly Ash from a Coal-Fired Power Plant [*Ługowanie wybranych składników z amoniakowanego popiołu lotnego z elektrowni opalanych węglem*], Proceedings of International Ash Utilization Symposium, The University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, Lexington, USA, 2003, Paper No. 81

[10] Łaskawiec K. i in., Zastosowanie popiołów ze spalania węgla kamiennego w kotłach fluidalnych do produkcji betonów komórkowych, Cement, Wapno, Beton 2012, nr 17/79, s. 14–22

Authors

MSc Eng. Ewelina Górecka
Institute of Ceramics and Building Materials
e.gorecka@icimb.pl

DSc Eng. Katarzyna Łaskawiec
Institute of Ceramics and Building Materials
k.laskawiec@icimb.pl

Rüther, N.; Keilholz, M.; Wolf, M.; Yan, L.

Entwicklung eines Leichtbetons mit Zuschlägen aus Buchenholz

1. Einleitung

Zur Herstellung von großformatigen, flächigen, massiven Wandbauteilen werden im Massivbau vorrangig Beton und im Holzbau überwiegend Brettsperrholz verwendet. Während Beton praktisch verschnittfrei in die erforderlichen geometrischen Abmessungen gegossen werden kann, werden beim Brettsperrholz großformatige Elemente gefertigt, die in einem weiteren Arbeitsgang zugeschnitten werden.
Wegen der verhältnismäßig hohen Wärmeleitfähigkeit des Betons sind zur Realisierung des Wärmeschutzes zusätzliche Arbeitsschritte zur Montage einer Dämmschicht erforderlich, die wiederum durch eine weitere Vorsatzschale gegenüber Witterung geschützt werden muss. Durch diesen dreischichtigen Aufbau ergeben sich verhältnismäßig schwere, voluminöse und kostenintensive Elemente.

Mit der Entwicklung eines Leichtbetons mit Zuschlägen aus Buchenholz wurde das Ziel verfolgt, die Rohdichte und gleichzeitig die Wärmeleitfähigkeit des Betons durch die Zugabe dieser Holzpartikeln zu reduzieren, um die Tragschicht und die Dämmschicht in einem Arbeitsgang herstellen zu können. Bei gleichzeitiger Verringerung der Masse des Gesamtbauteils, so dass weitere Einsparungen beim Transport möglich werden können.

Die Holzart Buche wurde innerhalb des Vorhabens verwendet, weil im Rahmen der Umstrukturierung des deutschen Waldes zukünftig große Mengen Buchenschwach- und –restholz anfallen werden. Für dieses sollen Anwendungen untersucht werden, die eine hohe Wertschöpfung und lange Nutzungsdauer ermöglichen.

Im Rahmen des gesamten Vorhabens wurden diverse Fragestellungen, wie zum Beispiel die Frage hinsichtlich der Partikelgeometrie, des Mischungsverhältnisses, Wassergehaltes des Holzes und der Mischfolge bearbeitet.

Nachfolgend wird der Schwerpunkt auf die differenzierte Betrachtung der Holzinhaltsstoffe und deren Einfluss auf die Betonerhärtung gelegt. Da Buche im Vergleich zu Fichte verhältnismäßig hohe Anteile an Zucker und Säuren enthält, ist die Verwendbarkeit als Zuschlagstoff erheblich eingeschränken. Es wurden dabei drei unterschiedliche Fragestellungen verfolgt:

1. In welcher Menge sind Holzinhaltstoffe, die eine Aushärtung verzögern oder gar verhindern, vorhanden?
2. Welche Mengen dieser Holzinhaltstoffe können noch toleriert werden? und
3. Wie kann die Wirkung dieser Holzinhaltsstoffe verringert werden?

2. Versuchsdurchführung
2.1 Material

Als Holz wurde die Holzart *Fagus sylvatica* (Rotbuche) in zwei unterschiedlichen Chargen A und B verwendet.

A: Trocknung des Holzes direkt nach Fällung und etwa einjährige Lagerung
B: Verwendung des fällfrischen Holzes

Das Holz wurde mit einem Trommelhacker schneidend zerkleinert (Abbildung 1) anschließend entweder in einer Stiftmühle oder im Trommelhacker mehrfach nachzerkleinert. Das zerkleinerte Material wurde im Allgaier Taumelsieb in die folgenden Siebfraktionen aufgeteilt:

< 0,6 mm
0,6 bis 1,25 mm
1,25 bis 3,15 mm
3,15 bis 5 mm
5 bis 10 mm
10 bis 20 mm

Zur Untersuchung der idealen Mischungsverhältnisse wurden die Siebfraktionen wiederum in trial-and-error Versuchen unterschiedlich gemischt, worauf hier jedoch nicht weiter eingegangen werden soll.

Abbildung 1: Hackschnitzel

Abbildung 2: Partikelform nach der Nachzerkleinerung in einer Stiftmühle

2.2 Methoden

2.2.1 Menge der Holzinhaltsstoffe im Holz

Die Beantwortung der Fragestellung hinsichtlich der Menge der Inhaltsstoffe erfolgte mittels Literaturrecherchen und zusätzlicher eigener Laborversuche, bei denen die Zuckerbestimmung durch eine zweistufige saure Hydrolyse und anschließender Messung der Zucker mittels High Performance Liquid Chromatography (HPLC).

2.2.2 Tolerierbare Mengen an Holzinhaltsstoffen

Die Beantwortung der Fragestellung erfolgte mit Hilfe von Literaturrecherche und Laborversuchen, bei denen dem Zugabewasser definierte Mengen an Zuckern zugegeben und der Aushärteprozess beobachtet wurden. Die Beobachtung des Aushärteprozesses erfolgte durch Festigkeitsprüfungen, durch Ermittlung der Viskosität über die Zeit und visuell, nämlich mit Hilfe der farblichen Änderung des Zementes im Aushärteprozess, insbesondere aber mit Hilfe der Ermittlung der Hydratationswärme. Um die Temperaturentwicklung in den Zementproben zu messen, wurden Thermoelemente des Typs K verwendet, deren Werte im Zeitintervall von 10 Sekunden mit einem Datenlogger des Typs 34970A (Fa. Agilent) aufgezeichnet wurden. Der Einfluss der Umgebungstemperatur wurde dadurch gemindert, dass die Versuchsdurchführung in einem klimatisierten Raum erfolgte und die Proben in einem thermisch isolierten Behälter untersucht wurden.

Als **Zement** wurde ein

- CEM I 52,5 R verwendet, der zu 95–100% aus Portlandzementklinker besteht und keine weiteren Hauptbestandteile enthält und ein
- CEM II/B-S 32,5 R.

Die **Holzinhaltstoffe**

- Saccharose,
- D-(+)-Glukose,
- D-(+)-Xylose,
- D-(-)-Fructose,
- D-(+)-Galactose,
- D-(+)-Mannose,
- Essigsäure (≥ 99,0 %) und
- Salzsäure (rauchend 37 %)

wurden als chemische Substanzen über den Chemikalienhandel bezogen.

Die Holzinhaltsstoffe wurden jeweils einzeln dem Zementleim in unterschiedlichen Mengen hinzugefügt. Zudem wurde der **Zugabezeitpunkt** variiert, nämlich als Zugabe der Holzinhaltsstoffe

- zum Anmachwasser und
- nach etwa einer Minute zum Zementleim.

2.2.3 Verringerung der Wirkung der Holzinhaltsstoffe

Die Beantwortung der Fragestellung erfolgte mit Hilfe von Laborversuchen, bei denen unterschiedliche Vorbehandlungen der Holzpartikel vorgenommen wurden. Mit diesen wurden dann wiederum Proben zur Ermittlung der Druckfestigkeit nach 24 Stunden und nach 7 Tagen hergestellt.

Die Möglichkeiten der Vorbehandlung können schematisch gegliedert werden in drei Zielstellungen:

I. Das Entfernen der aushärteschädlichen Inhaltsstoffe kann z.B. mit einer Wasserlagerung erfolgen, wobei hier zwangsläufig die Frage der Verwertung des Brauchwassers aufgeworfen wird. Durch den Zucker kann das Wasser nicht ungeklärt in den Wasserkreislauf zurückgeführt werden.

II. Das Isolieren der Inhaltsstoffe ist mit Grundierungen oder anderen Beschichtungen grundsätzlich möglich. Eine vollständige Beschichtung, wird zusätzlich auch die Aufnahme der Holzpartikel mit Wasser vermindern und somit zu einer Stabilisierung beitragen.

III. Eine dritte Möglichkeit ist die Verringerung der Wirkung der aushärteschädlichen Inhaltsstoffe mit Hilfe von Beschleunigern. Hierbei erscheint es ausgesprochen wichtig, einen gleichmäßigen Gehalt an aushärteschädlichen Inhaltsstoffen sicherstellen zu können, da ansonsten die Aushärtung weiterhin zeitlich unplanmäßig erfolgt.

3 .Ergebnisse

3.1 Menge der Holzinhaltsstoffe im Holz

Die „schädlichen" Holzinhaltsstoffe sind bekannterweise Säuren und insbesondere Zucker. Beide sind in höchst unterschiedlicher Menge / Stärke im Holz gespeichert. Weiterhin sind im Holz Phenole vorhanden, die auch als Verzögerer bekannt, jedoch nur schwer wasserlöslich sind.

Holz ist im lebenden Stamm, mit großen Unterschieden nach Holzart, Stammteil, Standort und Jahreszeit, mit einem Säuregrad pH= 3,3 bis 6,5 schwach sauer. Kernholz ist allgemein etwas saurer als Splintholz, wobei der Unterschied bei Buche vernachlässigbar gering ist (Kern: ph = 5,06; Splint: pH=5,13). Der Säuregrad nimmt bei Nadelhölzern mit der Stammhöhe ab und beträgt in 10 m Höhe etwa 0,1 bis 0,8 pH-Grade mehr als direkt über dem Erdreich. Fichten- und Tannenkernholz ist zu Beginn der Jahrringbildung, also etwa Mai, um 0,2 bis 0,4 pH-Grade saurer, als während der übrigen Vegetationszeit. Bei Buchenholz ist diese Abhängigkeit von der Jahreszeit und der Stammhöhe noch nicht untersucht worden und bietet somit Möglichkeiten für weitere Arbeiten.

Beim Zucker erscheinen vorrangig Mono- und Disaccharide für die Aushärteverzögerung verantwortlich. Saccharose wird auch als Verzögerer in der Betontechnologie verwendet. Die Mehrfachzucker wie z.B. Stärke wirken sich nur unbedeutend aus. Eine längere Lagerung einzelner Holzarten wirkt sich jedoch auf deren Säuregehalt maßgeblich aus und Säuren können Stärke und Zweifachzucker wiederum in Einfachzucker aufspalten. Dieser Vorgang der Veränderung oder in diesem Fall konkret der Erhöhung des Säurehaushalts ist insbesondere bei der Buche und längerer Feuchtlagerung zu beobachten. Somit kommen hier zwei schädliche Faktoren zusammen: Nämlich die Erhöhung des Säuregehalts und (dadurch) die Erhöhung des Anteils an (schädlichem) Einfachzucker.

Die freien Zucker dienen dem Baum als Energielieferanten der lebenden Zellen sowie als Ausgangssubstanzen für die Biosynthese von Gerüstkomponenten und akzessorischen Bestandteilen. Eine besondere Funktion erfüllen die freien Zucker zudem in der kalten Jahreszeit. Hohe Konzentrationen an freien Zuckern dienen als Frostschutz. Wegen dieser Funktionen ist das Vorkommen der akzessorischen Kohlenhydrate von der Jahreszeit abhängig. So wird der Gehalt an niedermolekularen Zuckern bei Nadelholz im Winter mit bis zu 5 bis 6 % im äußeren Jahrring und im Mai mit etwa 0,3 bis 0,5% angegeben. Bei Rotbuche werden bis etwa 15 bis 25 % an einfachen Zuckermolekülen genannt, so dass die Problematik des Aushärtens von Zement im Vergleich zu Fichtenholz deutlich wird. Bei diesen als „einfache" bezeichneten Zuckermolekülen handelt es sich in geringem Umfang um Mono- und Disaccharide und Stärke. Im Vergleich zu Hemicellulose und Cellulose handelt es sich bei der Stärke auch noch um „einfache" Zuckermoleküle. Hier ist die Terminologie über die unterschiedlichen Wissenschaftsbereiche nicht einheitlich. Zum Stamminneren fallen die Werte der freien Zucker im Allgemeinen allerdings sehr rasch ab. Im Gegensatz zu den freien Zuckern sind die Stärkegehalte gleichmäßiger über den Stammquerschnitt verteilt und weisen vor allem im Frühjahr und Herbst erhöhte Werte auf. Stärke und freie Zucker sind auf das Splintholz beschränkt, d. h. auf den Bereich des Holzes, welcher noch lebende Parenchymzellen aufweist. Als häufige Zuckerarten sind folgende zu nennen:

- D-Xylose („Holzzucker") ist ein Baustein der Xylane, die ihrerseits Bestandteil der Hemicellulosen pflanzlicher Zellwände sind (Monosaccharid).
- Fructose („Fruchtzucker") und Glucose („Traubenzucker") sind Bestandteile der häufig vorkommenden Raffinose, aber auch in monosaccharider Form in den äußeren Schichten des Holzes vorhanden. (Monosaccharid).
- Arabinose („Aloinzucker") kommt als L-Form meistens als Baustein in Polysaccharid-Ketten im Pflanzenreich vor (Monosaccharid).
- Galactose ein Baustein in den Polysacchariden des Holzes, wird aber mittels Wasser auch in der monosacchariden Form aus Holz extrahiert (Monosaccharid).
- Saccharose („Kristallzucker") ist der übliche Haushaltszucker, die zwar im Holz faktisch nicht vorkommt, dessen Wirkung als Aushärteverzögerer jedoch schon vereinzelt untersucht worden ist (Disaccharid).
- Cellobiose entsteht beim Abbau von Cellulose durch Cellulase-Enzyme als Zwischenprodukt (Disaccharid).
- Raffinose ist ein häufig in Pflanzen vorkommendes Kohlenhydrat, das sich setzt aus den drei Monosacchariden Galactose, Glucose und Fructose zusammensetzt (Trisaccharid).

Es ist somit keine eindeutige Antwort auf die oben genannte Fragestellung zu nennen, da die Mengen und Konzentrationen sowohl von

- der Holzart,
- der Lage innerhalb eines Baumes
- der Jahreszeit zum Zeitpunkt des Fällens und
- Lagerungsbedingungen und Lagerungsdauer

abhängt. Weiterhin gibt es keine eindeutige Antwort auf die Zuckerarten innerhalb eines Baumes, da die Pflanze in den unterschiedlichen Bereichen des Baumes und zu den unterschiedlichen Jahreszeiten Umwandlungen von Mono- und Disacchariden in Polysaccharide vornimmt und umgekehrt. Die Kernaussage ist, dass mit dem Vorhandensein schädlicher Zucker in ausreichender Menge gerechnet werden muss,

so dass Maßnahmen ergriffen werden müssen, diese Wirkung des Zuckers unschädlich zu machen. Eine weitere wichtige Kernaussage ist die, dass innerhalb der werkseigenen Produktionskontrolle eine funktionsfähige Zuckeranalyse vorhanden sein muss.

3.2.2 Tolerierbare Mengen an Holzinhaltsstoffen

Von den oben aufgeführten Zuckerarten wurde der Einfluss von Saccharose auf die Hydratation von Klinker und Zement von Rickert (2002) untersucht. Sandelmann und Brendel (1956) untersuchten den Einfluss diverser Holzinhaltsstoffe. Die Aussagen korrelieren jedoch nicht eindeutig. So benennen Sandelmann und Brendel bei einer Zumischung von 0,125 % eine „nicht unerhebliche Verbesserung der Festigkeitswerte“, während Rickert bereits bei einem Anteil von 0,02 % eine deutliche Verzögerung festgestellt hat. Rickert zeigt jedoch wiederum ein deutlich unterschiedliches Verhalten der einzelnen Zemente und Klinker bei ansonsten gleichen Randbedingungen auf.
Die Ergebnisse der durchgeführten eigenen Untersuchungen spiegeln zuvor Beschriebenes wieder. Es kann als Ergebnis festgehalten werden, dass bereits geringe Mengen von unter 0,1 % Zugabe zum Anmachwasser erhebliche festigkeitsmindernde Auswirkungen hat. Dies gilt für alle untersuchten Zuckerarten. Wie Kombinationen der Zuckerarten wirken ist noch nicht untersucht. Hierzu sind weitere Grundlagenuntersuchungen erforderlich.
In Abbildung 3 ist die Entwicklung der Hydratationswärme nach Zugabe unterschiedlicher Mengen Glukose dargestellt. Die obere Grafik zeigt den Verlauf, wenn der Zucker dem Anmachwasser beigefügt wird und die untere den Verlauf nach Zugabe zum Zementleim. Abbildung 4 zeigt analoges für die Zugabe von Galactose.
Die Abbildungen sind hier in diesem Skript jeweils beispielhaft aufgeführt und sollen die Problematik und die Erfordernis detaillierter weiterführender Untersuchungen verdeutlichen. Während es bei Glukose weitestgehend unbedeutend erscheint, ob der Zucker dem Anmachwasser oder dem Zementleim zugeführt wird, ist bei der Galactose ein deutlicher Unterschied bezüglich des Zugabezeitpunktes festzustellen.

Während bei den Zuckern unter anderem die Menge des zugegebenen Zuckers einen großen Einfluss auf die Entwicklung der Hydratationswärme hat, erscheint es bei den Säuren eher unbedeutend. Abbildung 5 zeigt die Entwicklung der Hydratationswärme nach Zugabe unterschiedlicher Mengen Säuren. Die obere Grafik zeigt den Verlauf nach der Zugabe von Salzsäure, die untere den Verlauf nach der Zugabe von Essigsäure. Sowohl hinsichtlich der Mengen, also auch hinsichtlich der Arten der Säuren sind die Kurven untereinander gut vergleichbar.

Die grüne Kurve in Abbildung 6 zeigt den ungestörten Verlauf der Hydratationswärme eines CEM I 52,5, also ohne Zugabe von Zuschlägen. Die anderen Kurven zeigen den Verlauf nach der Zugabe von Saccharose. Die rote (1%) und die violette (0,1%) zeigen den Verlauf, wenn die Saccharose dem Anmachwasser zugegeben wird. Die blaue Kurve zeigt den Verlauf, wenn die Saccharose dem Zementleim zugegeben wird. Abbildung 7 zeigt beispielhaft die Zementkonsistenz circa eine Stunde nach Zugabe von Saccharose.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Versuchsreihen in Form der Angabe des Zeitpunktes des Erstarrungsbeginns zusammengefasst.

Zwar lassen sich mit dem verwendeten Verfahren die Einflüsse unterschiedlicher Zuschläge auf die Zementerhärtung verdeutlichen. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass mit Hilfe der Wärmeentwicklung keine exakte Aussage über den Erhärtungsbeginn des Zements getroffen werden kann. Es ist lediglich möglich, die Phasen des Ansteifens und des Erhärtens zu bestimmen. Da die Hydratationsphasen unter Zugabe von Zucker teilweise direkt ineinander übergehen, können nur Vermutungen über den Beginn und das Ende der Erstarrungsphase getroffen werden. Die Ursachen für die unterschiedlichen Temperaturverläufe konnten mit den durchgeführten Versuchsreihen nicht geklärt werden. Hierzu sind weiterführende Grundlagenuntersuchungen erforderlich.

Abbildung 3: Entwicklung der Hydratationswärme bei der Zugabe unterschiedlicher Mengen an Glukose; oben: Zugabe zum Anmachwasser; unten: Zugabe zum Zementleim

Abbildung 4: Entwicklung der Hydratationswärme bei der Zugabe unterschiedlicher Mengen an Galactose; oben: Zugabe zum Anmachwasser; unten: Zugabe zum Zementleim

Abbildung 5: Entwicklung der Hydratationswärme bei der Zugabe unterschiedlicher Mengen an Säuren; oben: Salzsäure; unten: Essigsäure

Abbildung 6: Entwicklung der Hydratationswärme von CEM I 52,5R; grüne Kurve ohne Zugabe von Zusätzen; die anderen Kurven nach zugegebener Saccharose

Abbildung 7: Zementkonsistenz circa eine Stunde nach Zugabe von Saccharose (l. oben 1,0 M.-%, r. oben ohne Zusatz, l. unten 0,1 M.-% vor und r. unten 0,1 M.-% nach)

Tabelle 1: Erstarrungsbeginn von CEM I 52,5 R

Zusatzmittel	Zugabe in M.-% [1]	Erstarrungsbeginn in Stunden [2]	
		Zugabe des Zusatzmittels	
		Im Zugabewasser *CEM I 52,5 R*	Nach rund 1 Minute *CEM I 52,5 R*
keine	0.00	0,5	0,5
Glukose	0,10	0,5	0,5
	0,20	0,5	0,5
	0,50	1,0	1,0
	1,00	0,5	1,0
Xylose	0,10	0,5	0,5
	0,20	0,5	0,5
	0,50	0,5	1,0
	1,00	1,0	1,0
Fructose	0,10	5,0	5,0
	0,20	5,0	0,5
	0,50	0,5	0,5
	1,00	0,5	1,5
Galactose	0,10	4,0	1,5
	0,20	0,5	0,5
	0,50	0,5	1,0
	1,00	1,0	0,5
Mannose	0,10	4,0	0,5
	0,20	0,5	0,5
	0,50	0,5	1,0
	1,00	0,5	1,0
Essigsäure	0,10	5,0	5,0
	0,20	5,0	5,0
	0,50	5,0	5,0
	1,00	5,0	5,0
Salzsäure	0,10	4,0	4,0
	0,20	4,0	4,0
	0,50	4,0	4,0
	1,00	4,0	4,0

[1] bezogen auf die Zementmenge [2] mit Hydratationswärmeentwicklung bestimmt

3.2.3 Verringerung der Wirkung der Holzinhaltsstoffe

3.2.3.1 Entfernen der aushärteschädlichen Inhaltsstoffe

Das Entfernen der aushärteschädlichen Inhaltsstoffe mittels Wasserlagerung erwies sich als ausgesprochen wirksam. So werden bereits mit einer 20-minütigen Kaltwasserextraktion rund 90% der niedermolekularen Zucker entfernt. Eine 10-minütige Heißwasserlagerung liefert ähnliche Ergebnisse, so dass erwartungsgemäß mit höherer Temperatur eine Verkürzung der Prozesszeit erreicht werden kann.

3.2.3.2 Isolieren der aushärteschädlichen Inhaltsstoffe

Eine vollständige Ummantelung mit Hydrophobierungsmitteln ist nach ersten orientierenden Untersuchungen nicht wirtschaftlich realisierbar, aber auch nicht erforderlich. Es zeigt sich, dass mit vorbehandelten Spänen eine Reduzierung der Aushärteverzögerung machbar ist.

3.2.3.3 Verringerung der Wirkung der aushärteschädlichen Inhaltsstoffe

Erste Versuche, ausschließlich die Wirkung der aushärteschädlichen Inhaltsstoffe mit Hilfe der Zugabe von Beschleunigern auszugleichen, führten zu keinen positiven Ergebnissen. So waren die Mischungen entweder nicht mehr verarbeitbar oder härteten gar nicht mehr aus. Es entstehen nicht vorhersehbare Wechselwirkungen, die bis heute nicht ausreichend erforscht sind.
Es zeigt sich, dass eine Kombination der Vorbehandlungen I und II zielführend ist. Dabei ist es durchaus wahrscheinlich, dass mit einer optimierten Kombination auch wieder eine Zugabe von Beschleunigern sinnvolle Möglichkeiten bietet.

Auch nach Abschluss dieser Arbeiten existieren weiterhin grundsätzliche Fragen zu den Aushärteprozessen und den Einflüssen der einzelnen und kombinierten Holzinhaltsstoffe verblieben, die im Rahmen einer Grundlagenforschung untersucht werden sollten.

4. Zusammenfassung

Die Entwicklung eines Leichtbetons mit Zuschlägen aus Buchenholz erscheint aus Gesichtspunkten der nachhaltigen Forstwirtschaft weiterhin sinnvoll. In dem Projekt konnte demonstriert werden, dass mit einem solchen Leichtbeton erhebliche Verbesserungen hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeit und der Masse (Gewichtseinsparung beim Transport) im Vergleich zum Normalbeton möglich sind.
Allerdings sind zum aktuellen Zeitpunkt diverse technische Fragestellungen zu beantworten, um eine industrielle Umsetzung zu ermöglichen. Die beiden zentralen Fragestellungen drehen dabei sich um

- die Möglichkeiten zur berechenbaren Reduzierung der aushärtschädlichen Wirkung der Holzinhaltsstoffe und
- Fragen der Dauerhaftigkeit bei wechselnden klimatischen, insbesondere hygrischen Randbedingungen.

Die Verwendung anderer Holzarten als Buche erscheint wegen der zuvor genannten Fragestellungen einfacher umsetzbar. In „Holzbeton“ und zementgebundenen Holzspanplatten wird zum Beispiel seit vielen Jahrzehnten erfolgreich Fichtenholz als Zuschlagstoff verwendet.

Die finanziellen Aspekte wurden innerhalb des Vorhabens nicht beleuchtet, da diese erheblich von einzelnen, unter anderem politischen Randbedingungen und von der Rohstoffverfügbarkeit abhängen.
Die Realisierung einer Wärmeleitfähigkeit von ca. 0,6 W/(m*K) ist bei einer Druckfestigkeit von etwa 10 N/mm² und bei einer Rohdichte von etwa 1400 kg/m³ möglich. Die Verwendung eines üblichen Bewehrungsstahls ist wegen des nicht mehr gegebenen Korrosionsschutzes nicht möglich. Erste Ansätze mit Naturfaserbewehrungen erscheinen jedoch vielversprechend und würden weiterhin zu einer Gewichtsreduktion beitragen.
Aspekte der Wiederverwertbarkeit wurden nicht bisher nicht ausreichend untersucht, sollten im Vorfeld einer industriellen Umsetzung allerdingst bearbeitet werden.
Die Möglichkeiten und Grenzen von naturfaserverstärkten Betonen sind in diversen internationalen Veröffentlichen beschrieben worden, unter anderem von Yan et al. (2018 und 2016) und Huang et al. (2016 und 2014). Hieraus ergeben sich sehr interessante neue Möglichkeiten, die aber bis zur industriellen Umsetzung weiterer Forschung und Entwicklung benötigen.

Literatur

Sandelmann, W; Brendel, M. (1956): Die „zementvergiftende“ Wirkung von Holzinhaltsstoffen und ihre Abhängigkeit von der chemischen Konstitution. In: Holz als Roh- und Werkstoff. 14. Jahrgang, Heft 8, Seite 307 ff, August 1956

Rickert, J. (2002): Einfluss von Verzögerern auf die Hydratation von Klinker und Zement. In: beton. Jahrgang 2002, Ausgabe 2, Seite 103 ff (AiF-Forschungsvorhaben Nr. 11607N. Verein Deutscher Zementwerke e.V.)

Yan LB*, Wang B, Kasal B. (2018): Can Plant-Based Natural Flax Replace Basalt and E-Glass for Fiber-Reinforced Polymer Tubular Energy Absorbers? A Comparative Study on Quasi-Static Axial Crushing. Frontiers in Materials 2018; 4, 42 .

Yan LB, Chouw N, Huang L, Kasal B. (2016): Effect of alkali treatment on microstructure and mechanical properties of coir fibres, coir fibre reinforced-polymer composites and reinforced-cementitious composites. Construction and Building Materials (Elesvier)2016;112:168-182.

Huang L, Yan B, Yan LB, Tan HZ, Kasal B. (2016): Reinforced concrete beams strengthened with externally bonded natural flax FRP plates. Composites Part B: Engineering (Elesvier) 2016;91:569–578.

Huang L, Liao LJ, Yan LB, Yi HW. (2014): Study of the compressive strength of double H concrete block masonry prisms. Journal of Materials in Civil Engineering (ASCE) 2014; 26(8), 06014019.

Ansprechpartner

Dipl.-Ing. (FH) Norbert Rüther
Fraunhofer-Institut für Holzforschung,
Wilhelm-Klauditz-Institut WKI
Bienroder Weg 54E
38108 Braunschweig
norbert.ruether@wki.fraunhofer.de

Schreiner J., Jansen D., Ectors D., Volkmann S., Goetz-Neunhoeffer F., Neubauer J.

Advanced domain morphology analysis of portlandite and tobermorite during the production of autoclaved aerated concrete

1. Introduction

During hydration before autoclaving of autoclaved aerated concrete (AAC), the major hydrate phase formed is portlandite [1]. It originates from two sources: the hydration of lime (CaO) and additionally of the hydration of alite. In XRD patterns portlandite shows anisotropic peak broadening due to anisotropic domain morphology, which can be refined using a Rietveld [2] compatible approach [3]. A biaxial cylinder model is used to approximate the anisotropic domain sizes.
In autoclaved samples the major phase is tobermorite. A similar implementation as for the refinement of portlandite can be applied for tobermorite, which is as well leading to a range of benefits. In this case a triaxial cylinder model is a suitable approach [1]. In both cases some benefits of the advanced Rietveld refinement were explained in a recent publication [1]. The AnisoCS macro [3] was introduced which includes the illustration of the calculated geometric model, e.g. for tobermorite with different Al^{3+} content.

2. Experimental

In this study both, samples prepared on a laboratory scale and industrial samples were investigated. The purpose of the laboratory samples was to investigate the phase development during green cake hydration. OPC was mixed with lime (CaO), anhydrite and water (w/s = 0.8) and no foaming agent was used. The phase development in the slurry was measured in-situ at a D8 diffractometer (Bruker). 96 measurements were

recorded at 70 °C during 24 hours.

Commercially manufactured AAC was crushed coarsely and dried at 60 °C. After wet-milling by use of a McCrone micronizing mill, the dried powders were prepared into front loading sample holders. The samples were examined at a D8 diffractometer as well. In order to get phase quantities, an external standard was measured. Rietveld refinement combined with G-factor method [4] was applied. The evaluation of data was done by use of TOPAS 5.0.

3. Results and Discussion

Besides the tracking of growth of portlandite domain sizes during hydration, it is possible to observe two generations of portlandite [1], one originating from alite hydration and one from lime hydration. But only the major amount of portlandite originating from lime shows anisotropic domain morphology. An additional feature of the used AnisoCS macro [3] was introduced and provided by Ectors et al. [5]. The feature includes an illustration of the calculated geometric model, which is displayed in the GUI of TOPAS right away as soon as a refinement is finished. In Fig. 1 the displayed biaxial cylinder model of anisotropic domains of portlandite in a hydrating AAC slurry is shown. It can be seen that an increased growth in x direction compared to z leads to the anisotropy.

Fig.1: Displayed biaxial cylinder of calculated portlandite domains in hydrating AAC slurry.

When investigating the domain morphology of tobermorite, the feature instantly shows the effect of incorporation of foreign ions into the crystal lattice. In Fig. 2 the displayed triaxial cylinders of tobermorite with minor (left) and major (right) incorporation of Al^{3+} are compared. The substitution clearly triggers increased triaxial morphology. The flat face is more elliptic in the sample with more Al^{3+} and in addition, dz increases with Al^{3+} incorporation.

Fig. 2: Displayed triaxial cylinder model of calculated domains of tobermorite in AAC with minor (left) and major (right) incorporation of Al^{3+}.

4. Conclusions

In addition to the results in Schreiner et al. [1] an improved approach in order to characterize the phase development during the production of AAC was introduced. The degree of anisotropy of portlandite growth can be seen even better using the new feature. The influence of foreign ions on the domain morphology of tobermorite is visualized instantly.

5. References

[1] J. Schreiner, D. Jansen, D. Ectors, F. Goetz-Neunhoeffer, J. Neubauer, S. Volkmann, New analytical possibilities for monitoring the phase development during the production of autoclaved aerated concrete, Cem. Concr. Res. 107 (2018) 247–252. doi:10.1016/j.cemconres.2018.02.028.

[2] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 65–71. doi:10.1107/S0021889869006558.

[3] D. Ectors, F. Goetz-Neunhoeffer, J. Neubauer, A generalized geometric approach to anisotropic peak broadening due to domain morphology, J. Appl. Crystallogr. 48 (2015) 189–194. doi:10.1107/S1600576714026557.

[4] D. Jansen, F. Goetz-Neunhoeffer, C. Stabler, J. Neubauer, A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 602–608. doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.004.

[5] D. Ectors, F. Goetz-Neunhoeffer, J. Neubauer, Routine (an)isotropic crystallite size analysis in the double-Voigt approximation done right?, Powder Diffr. 32 (2017) 27–34. doi:10.1017/S0885715617000070.

Corresponding authors:

Juergen Schreiner
FAU Erlangen
Mineralogy
Schlossgarten 5a
91054 Erlangen
juergen.js.schreiner@fau.de

Dr. Daniel Jansen
FAU Erlangen
Mineralogy
Schlossgarten 5a
91054 Erlangen
daniel.jansen@fau.de

Tajra, F., Abd Elrahman, M., Stephan, D.

Cold-bonded lightweight aggregate with core-shell structure: production, curing, and utilization in concrete

1. Introduction

Artificial lightweight aggregates (LWAs) can be produced via sintering technique or cold bonding method. The use of sintered LWA has become common in the field of lightweight concrete (LWC) because of their very low density and good thermal and mechanical properties [1]. However, a large quantity of energy is consumed by this technique [2]. On the contrary, the cold bonding method satisfies both the economic and environmental perspectives due to its potentially lower energy consumption [3]. Nevertheless, the use of cold-bonded LWAs is still limited because of its higher density compared to sintered LWA [4]. Moreover, the cold-bonded LWAs need a long curing period, more than 28 days, to achieve an adequate strength for the practical applications [5]. In this study, cold-bonded LWAs with low particle density were produced by encapsulation of expanded perlite particles within a cover matrix composed of cement, fly ash, and expanded perlite powder. The fresh pellets were cured using three practical methods: under water, under controlled relative humidity (RH) at both 65 and 99%. For each curing regime, the bulk crushing strength of the aggregate was determined at age of 7, 28, and 56 days. Thermal gravimetric analysis (TGA) has been performed to enable a correlation study between the aggregate crushing strength and the pozzolanic reaction rate in the cover matrix. Afterwards, a total of three lightweight aggregate concrete (LWAC) mixtures were produced using three types of manufactured aggregate differing only in their age (7, 14, and 28 days). A variety of tests including compressive strength, thermal conductivity and capillarity coefficient were conducted to study the effect of aggregate age on concrete properties. SEM has also been performed in order to evaluate the interfacial transition zone between the cement matrix and the aggregate. This article presents two main issues: (a) a new option for producing core-shell structured lightweight aggregates (CSLWAs) that satisfy both, a low particle density and good mechanical properties; (b) the feasibility of using this kind of lightweight aggregates, at early age, for the production of structural lightweight aggregate concrete.

2. Experimental program

2.1. Production of CSLWAs

Core-shell structured LWAs were manufactured by encapsulating of expanded perlite particles (EP) within a cover matrix composed of ordinary Portland cement (OPC, CEM I 42.5R) conforming to EN 197-1, class F fly ash (FA) according to EN 450-1, and expanded perlite powder (EPP) with a particles size <125 µm. The physical properties and chemical compositions of the materials used are presented in Table1.

Tab. 1:
Chemical and physical properties of cement, FA, and EPP

Material	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	Loss on ignition	Specific density	Surface area
				(Wt.-%)					(Kg/dm^3)	(m^2/g)
OPC	64.2	18.8	5.1	3.3	1.8	0.1	0.9	3.05	3.11	1.440
FA	4.4	55.9	22.6	6.7	1.9	0.8	1.9	2.50	2.34	1.620
EPP	0.9	76.9	11.3	0.9	0.1	3.6	3.6	1.02	2.38	6.290

The encapsulation process was performed through the cold bonding agglomeration method using a pelletizer disc, 40 cm in diameter and 10 cm in depth. Based on previous study, angle of 35° and speed of 30 rpm of pelletizer disc were selected considering the production efficiency [6]. Two size ranges of expanded perlite, 1-2 mm and 2-4 mm, were used as core structures to produce 2-4 mm and 4-8 mm CSLWAs, respectively. Firstly, the expanded perlite particles were introduced into the pelletizer, which was rotated at a constant speed of 30 rpm. Then, both water and powder mixture were continuously sprayed on the surface of EP particles to produce pellets with nearly spherical shape. The powder mixture composed of 200g OPC, 480g FA, and 46g EPP, while the water content was about 12 wt.-% of the powder mixture [6, 7]. Thereafter, the fresh pellets were taken out from the pelletizer and kept in sealed bags for 24 h. Afterwards, the hardened pellets were cured using three practical different methods: under water (UW), under controlled relative humidity (RH) of 65% and under controlled relative humidity (RH) of 99%. These curing methods were applied at temperature of 20 ± 1 °C until the day of testing.

2.2. Production of LWAC

The LWAC was produced using CEM I 42.5R and silica fume (SF) as binders with a water to binder ratio of 0.36. A superplasticizer with a specific gravity of 1.08 was used to achieve reasonable consistency. Crushed sand with a maximum size of 2 mm and density of 2650 Kg/m^3 was used as fine aggregates, while, the CSLWAs with size ranges of 2-4 mm and 4-8 mm were utilized as lightweight coarse aggregates. In order to investigate the capability of using early-age CSLWAs to produce lightweight concrete, three concrete mixtures, differing only in the age of aggregates (7, 14, and 28 days), were produced. Due to the high water absorption of the CSLWAs, they were used in concrete at saturated surface-dry (SSD) condition to avoid the effect of aggregate water absorption on the properties of fresh concrete [8, 9].

To avoid the crushing of CSLWAs during the mixing, especially for the 7-day-old aggregates, the following mixing procedures were carried out: (1) the sand and cement were first dry mixed until they were thoroughly blended; (2) the water and superplasticizer were added and the mixture was mixed until achieve of homogeneity; (3) lastly, the CSLWAs were added and mixed until a homogeneous concrete mix was achieved. The fresh concrete was casted into cube molds 100x100x100 mm^3 and covered with a polyethylene sheet to avoid evaporation. The specimens were demolded after 24 hours and cured in controlled curing with relative humidity of 99% until the testing day.

Tab. 2:
Mix proportions of LWAC kg/m^3

Cement	SF	Water	SP*	Normal sand	CSLWAs (SSD condition)	
				0-2 mm	2-4 mm	4-8 mm
405	45	162	4.4	939	157	232

SP*: superplasticizer

3. Test methods
3.1. Tests for CSLWAs

Several tests have been performed on the manufactured aggregates including water absorption, oven-dry (OD) and saturated-surface-dry (SSD) particle density according to EN 1097-6 [10]. Loose bulk density was measured in accordance with EN 1097-3 [11]. The bulk crushing strength of the produced aggregate was investigated according to EN 13055 Annex C – procedure 1 [12]. It was performed at age of 7, 28, and 56 days to study the effect of curing methods on the aggregates strength development. Furthermore, to observe the extent of influence of the curing method on the reaction development, thermogravimetric analysis (TGA) was carried out on the cover matrix of the manufactured aggregate. In this respect, the aggregate sample was first dried in an oven at 105°C until a constant mass was achieved and cooled down to room temperature. Then, it was cut, and the perlite core was totally removed, next, the cover matrix was finely ground and approximately 20 mg of powder was used for TGA analysis.

3.2. Tests for lightweight aggregate concrete

Consistency of fresh concrete was assessed using a flow table test according to EN 12350-5 [13]. Dry density and compressive strength of hardened concrete were conducted as specified in EN 12390-7 [14] and EN 12390-3 [15] respectively. A transient plane source method, meeting the requirements of ISO 22007-2 [16] was used for measuring the thermal conductivity via the Hot Disk device. In addition, the capillary suction of water in concrete was evaluated based on EN ISO 15148 [17]. Optical microscopy was used to identify the shape and the inner structure of the aggregates as well as their position in the concrete matrix. Furthermore, scanning electron microscopy was performed on the specimens to evaluate the interfacial transition zone between the CSLWAs and the cement matrix.

4. Results and discussion
4.1. Physical and mechanical characteristic of CSLWAs

Table 3 presents the physical properties of the manufactured aggregates. Since the oven-dry particle density is < 2 g/cm^3 and the loose bulk density is < 1200 kg/cm^3, the manufactured aggregate is classified, based on EN 13055-1 [18], as lightweight aggregate. The microscopy image (Fig. 1a) denotes that the produced particle has an almost spherical

shape. The cross-section image (Fig. 1b) identifies the structure of aggregate, which consists of EP particle as a core structure, cover matrix as a shell structure, and crack-free contact zone between the core and the shell structure as can be seen in Fig. 1c.

Tab. 3:
Physical properties of CSLWAs

Size of LWAs	Particle density		Bulk density	Water absorption
	SSD	OD		
mm	g/cm^3		kg/cm^3	wt.-%
4-8	1.41	0.98	549	44
2-4	1.44	1.00	566	43

Fig. 1: Microscopy images: (a) hardened CSLWA, (b) cross-section of CSLWA, (c) interfacial transition zone

Fig 2 presents the results of crushing strength development under the influence of curing regime. The results clearly show that the aggregate crushing strength increases with increasing the curing period. Fig 2 indicates that the sample cured via RH99% exhibited higher 28-day crushing strength than those cured under water and at RH65% by about 17% and 58%, respectively. Furthermore, it can be seen that the crushing strength significantly enhanced between 7 and 28 days, whereas, although the curing period is further increased to 56 days, a marginal increases in the crushing strength were noted. The results reveal that the aggregate cured at RH99% showed highest crushing strength of 2.42, 3.11 and 3.13 MPa at age of 7, 28 and 56 days, respectively.

Fig. 2: The effect of curing method on the bulk crushing strength of CSLWAs

4.2. Thermogravimetric analysis

Calcium hydroxide content is the mass loss due to decomposition of $Ca(OH)_2$, which occurs between 400 and 500°C [19]. It was calculated using the following equation:

$$CH = W_{CH} \times \frac{74}{18}$$

Fig. 3 presents the TGA curves of the CSLWAs at different curing methods and ages. Table 4 shows both the weight loss due to decomposition of portlandite (W_{CH}), obtained from TGA curve, and the calculated calcium hydroxide content (CH). Focusing on the samples cured for 7 days, the highest percentage of CH is presented in the aggregates cured at RH99%, followed by that cured under water, and then at RH65%. It was 3.29, 3, and 2.63% respectively. Since the hydration of OPC produces about 15 - 25 wt.-% of CH [20], the higher CH content means higher hydration rate, thus higher formation of calcium silicate hydrate (C-S-H) from cement hydration itself, which is responsible for the strength of cement system. This correlation is clearly demonstrated at age of 7 days, as shown in Table 4 and Fig. 2. The aggregate cured at RH99% exhibited the highest crushing strength and highest CH content, while, the samples cured at RH65% showed the lowest CH content and the lowest crushing strength. Moreover, it can also be found that the CH content obviously decreased at age of 56 days. This is attributed to the pozzolanic reaction, which took place between the CH released from cement hydration and both of fly ash and EPP. This reaction consumes the CH to form additional pozzolanic C–S–H. Therefore, low CH content means higher pozzolanic hydration rate and more formation of pozzolanic C-S-H, therefore, better strength. This correlation is also presented at age of 56 days. The sample cured at RH99% showed the lowest CH content and highest crushing strength. Consequently, it can be said that there is good agreement between the results of TGA test and the findings of crushing strength.

Tab. 4:
TGA results for CSLWAs with various curing method at 7 and 56 days

Curing method	Age (days)	W_{CH} (%)	CH (%)
UW	7	0.73	3
	56	0.14	0.58
RH 65%	7	0.64	2.63
	56	0.20	0.82
RH 99%	7	0.80	3.29
	56	0.13	0.53

Fig. 3: TGA curves of the cover matrix at different curing methods at 7 and 56 days.

4.3. Properties of LWAC

Table 5 shows the physical and mechanical properties of concretes made with CSLWAs with different age. The measured flow diameters of LWAC ranged from 43 to 45 cm, which are classified as type (F3) according to EN 206-1 [21]. The dry density of concrete produced is about 1700 kg/m^3, which is classified under EN 206-1 as light-weight concrete D1.8. The compressive strength of M3 produced using 28-day-old aggregates is 26 MPa, which is approximately 10% higher than M1 containing 7-day-old aggregates. Based on the results of compressive strength, the concrete produced is classified as a structural lightweight-aggregate concrete [22]. Moreover, it can be noticed that all mixes have the same water absorption coefficient, 0.45 kg/m^{2}hr$^{0.5}$, and the differences between thermal conductivity are very small.

Tab. 5:
Hardened properties of LWAC

Mix No.	Aggregate age	Flow diameter	Dry hardened density	28-day compressive strength	Thermal conductivity	Capillarity coefficient
	(days)	(cm)	(kg/m^3)	(MPa)	(W/m*k)	(kg/m^{2}hr$^{0.5}$)
M1	7	43	1700	23.6	0,896	0.48
M2	14	43	1700	24.9	0,897	0.46
M3	28	45	1710	26.0	0,899	0.45

Fig.4 shows the crushed specimen after performing the compressive strength test. As can be seen, the CSLWAs are homogeneously distributed in the concrete matrix. This indicates the sufficiently viscosity of the cement paste, which helped to avoid segregation in the

concrete mixes. Moreover, it is clear that the CSLWAs were broken along diameter and the expanded perlite cores appeared. This means that the failure took place in the CSLWAs and not by the interfacial transition zone (ITZ) between the CSLWAs and the cement matrix. The pore surface structure of the CSLWAs contributed to enhancing the bonding between the aggregates and the cement mortar through the penetration of water and binder into these pores. This penetration leads to a gradual transition between the aggregates and the cement matrix, thus achieving a good-quality ITZ as shown in Fig 5.

Fig. 4: The distribution of CSLWAs in concrete mix

Fig.5: SEM image of the interfacial transition zone (ITZ)

Fig 6 shows the microscopy images of the cross-section in concrete sample made of 7-day-old aggregate (M1). It can be seen that the aggregates maintained their original shape without an apparent damage. This indicates that the mixing method succeeded in avoiding the crushing of early-age CSLWAs.
Interestingly, these findings demonstrate the ability of CSLWAs to acquire their strength inside the concrete, thus, the feasibility of using early-age CSLWAs to produce lightweight aggregate concrete.

Fig. 6: Microscopy images of cross-section in concrete made of 7-day-old aggregate (M1)

5. Conclusions

Based on the obtained results, the following conclusions can be drawn:

- This study shows a new method for producing cold-bonded LWAs, with a core-shell structure that satisfy both, a low particle density and good mechanical properties.
- Among the curing methods studied, curing at relative humidity of 99% was found to be the most effective curing method for the CSLWAs.
- The low density of manufactured aggregates, in addition, the possibility of using it at early age may help to increase the utilization of cold-bonded LWAs, meanwhile, reduce both energy consumption and pollution caused by the production processes of sintered LWAs.
- This work shows the feasibility of using early-age CSLWAs for the purpose of producing structural lightweight aggregate concrete.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support of the German Academic Exchange Service (DAAD, Ref. no.: 91580050) in this research project.

References

[1] Cheeseman, C.R.; Makinde, A.; Bethanis , S.: *Properties of lightweight aggregate produced by rapid sintering of incinerator bottom ash*, Resour. Conserv. Recycl. 43 (2005) 147–162.

[2] Harikrishnan, K.I.; Ramamurthy, K.: *Influence of pelletization process on the properties of fly ash aggregates*, Waste Manag. 26 (2006) 846–852.

[3] Vasugi, V.; Ramamurthy, K.: *Identification of design parameters influencing manufacture and properties of cold-bonded pond ash aggregate*, Mater. Des. 54 (2014) 264–278.

[4] Hwang, C.L.; Tran, V.A.: *A study of the properties of foamed lightweight aggregate for self-consolidating concrete*, Constr. Build. Mater. 87 (2015) 78–85.

[5] Kockal, N.U.; Ozturan, T.: *Microstructural and mineralogical characterization of artificially produced pellets for civil engineering applications*, J Mater Civil Eng 29 (2017).

[6] Tajra, F.; Elrahman, M.A.; Chung, S.Y.; Stephan, D.: *Performance assessment of core-shell structured lightweight aggregate produced by cold bonding pelletization process*, Constr. Build. Mater. (2018). Accepted paper.

[7] Tajra, F.; Elrahman, M.A.; Stephan, D.: *An experimental study of using core-shell structured lightweight aggregate in producing lightweight concrete,* International Conference on Sustainable, Environmentally Friendly Construction Materials. 24-25 May 2018, Szczecin, Poland.

[8] Joseph, G.; Ramamurthy, K.: *Influence of fly ash on strength and sorption characteristics of cold-bonded fly ash aggregate concrete*, Constr. Build. Mater. 23 (2009) 1862–1870.

[9] Yu, Q.L.; Spiesz, P.; Brouwers, H.J.H.: *Ultra-lightweight concrete: Conceptual design and performance evaluation*, Cem. Concr. Compos. 61 (2015) 18–28.

[10] EN 1097-6:2013: Prüfverfahren für mechanische und physikalische Eigenschaften von Gesteinskörnungen - Teil 6: Bestimmung der Rohdichte und der Wasseraufnahme.

[11] EN 1097-3:1998: Prüfverfahren für mechanische und physikalische Eigenschaften von Gesteinskörnungen - Teil 3: Bestimmung von Schüttdichte und Hohlraumgehalt.

[12] EN 13055-11:2015: Leichte Gesteinskörnungen; Deutsche und Englische Fassung FprEN 13055:2015 - Anhang C: Bestimmung der Kornfestigkeit.

[13] EN 12350-5:2009: Prüfung von Frischbeton -Teil 5: Ausbreitmaß; Deutsche Fassung EN 12350-5:2009.

[14] EN 12390-7:2009: Prüfung von Festbeton – Teil 7: Dichte von Festbeton; Deutsche Fassung EN 12390-7:2009.

[15] EN 12390-3:2009: Prüfung von Festbeton - Teil 3: Druckfestigkeit von Probekörpern; Deutsche Fassung EN 12390-3:2009.

[16] International Organization for Standardization. Plastic-Determination of Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity-Part 2: Transient Plane Heat Source (Hot Disk) Method; 22007-2:2015; *DIN EN 1990; ISO: Geneva, Switzerland, 2015.*

[17] EN ISO 15148:2002: Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten bei teilweisem Eintauchen; Deutsche Fassung EN ISO 15148:2002.

[18] EN 13055:2015: Leichte Gesteinskörnungen; Deutsche und Englische Fassung FprEN 13055:2015.

[19] Scrivener, K.; Snellings, R.; Lothenbach, B.: *A practical guide to microstrucural analysis of cementitious materials,* Taylor & Francis, 2016.

[20] Taylor, H.F.W.: *Cement chemistry*, Cem. Concr. Compos. 20 (1998) 335.

[21] EN 206-1:2000: Beton – Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität; Deutsche Fassung EN 206-1:2000.

[22] ACI Committe 213, Guide for Structural Lightweight Aggregate Concrete, American Concrete Institute, ACI 213R-03, 2003.

Corresponding author:

M.Sc. Feras Tajra
Technische Universität Berlin
Gustav-Meyer-Alee 25
13355 Berlin

frstajra@yahoo.com

Umbach, C.; Lorenz, P.; Wetzel, A.; Fehling, E.; Middendorf, B.

UHPC-Schaumbeton-Hybridwandelemente: Zukunftsweisende mineralische Verbundsysteme für den Betonfertigbau

1. Einleitung

Für den Einsatz von monolithischen, tragenden und gleichzeitig wärmedämmenden Wandbauteilen im Betonfertigteilbau sollen außenliegende ultrahochfeste Beton (UHPC)-Schalen mit einem innenliegenden Schaum auf UHPC-Basis genutzt werden (Abbildung 1). Dabei wird ein chemisch aufgetriebener lufterhärtender mineralischer (CLM)-Schaum auf Basis einer UHPC-Feinkornmischung genutzt, der im Gegensatz zu Porenbeton lufterhärtend ist und nicht autoklaviert werden muss. Das Ziel ist ein Schaumbeton mit möglichst geringer Rohdichte und damit hohen Wärmedämmeigenschaften bei gleichzeitig hoher Festigkeit. Das Wandelement bleibt somit vollständig mineralisch und ist, anderes als handelsübliche Wandelemente recyclebar.

Abb.1: Wandaufbau von UHPC-Schaumbeton-Hybridwänden (links) und eine mögliche Bauausführung (rechts).

Für das Tragverhalten der Wandelemente sind dabei folgende Eigenschaften von großer Bedeutung: Tragfähigkeit des Schaumkerns, Verbund zwischen Schalen und

Schaumkern (ohne die Verwendung von zusätzlichen Klebstoffen) und der Versagensmechanismus bei exzentrischer Bauteilbelastung.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Charakterisierung der Betone

Der UHPC für die Schalenelemente wurde auf Basis der Mischungsrezeptur M3Q mit einem Wasser/Bindemittel-Wert von 0,21 optimiert. Diese Feinkornmischung mit einem Größtkorn von 0,5 mm wurde bereits in anderen Forschungsprojekten an der Universität Kassel eingesetzt und war auch Bestandteil des DFG-Schwerpunktprogramms 1182 [1].

Der CLM-Schaum wurde auf Grundlage der auch für den UHPC verwendenden M3Q weiterentwickelt [2-4]. Da zum chemischen Auftreiben mit Aluminium eine sehr fließfähige Konsistenz benötigt wird, wurde der Wasser/Bindemittel-Wert zunächst auf 0,28 erhöht. Zur weiteren Reduktion der Dichte wurden die Quarzkomponenten durch den Leichtzuschlag Perlit ersetzt. Hierbei kamen unterschiedliche Sieblinien zum Einsatz. Zur Mischungsstabilisation wurden im nächsten Schritt Basaltfasern und Dispersionspulver zugegeben.

Die wesentlichen Eigenschaften beider Betontypen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tab. 1: Eigenschaften vom verwendeten UHPC und CLM-Schaum.

		UHPC	CLMS
Druckfestigkeit nach 28 d	[N/mm²]	184,6	2,7
Rohdichte	[kg/dm³]	2297	538
E-Modul	[N/mm²]	48000	2350
Wärmeleitfähigkeit	[W/(mK)]	1,472	0,103
Haftzugfestigkeit	[N/mm²]	0,68 (Verbund)	0,63
Schwindmaß nach 14 d	[mm/m]	0,65	1,5

Um aufgrund von unterschiedlichen Schwindverformung zwischen CLM-Schaum und UHPC Zwangsspannungen im Bauteil entgegenzuwirken, wurde der CLM-Schaum vier Tage vor dem UHPC hergestellt, so dass ein Großteil der Schwindverformung bis zur Applikation bereits abgeschlossen war. Beide Bauteilkomponenten verkürzten sich in den folgenden 10 Tagen um ca. 0,6 mm/m.

2.2. Beschreibung der Belastungsversuche
2.3.

Für den Versuchsaufbau wurde das Kopfdetail eines möglichen Wandelements gewählt. Dieser Aufbau ermöglicht eine exzentrische Belastung, da die vertikale Belastung bei einem typischen Deckenauflager auf einem Wandelement stets exzentrisch ist. Ein solches Detail sollte die möglichen Versagensmodi aufzeigen; unter anderem auch ein evtl. Verbundversagen zwischen CLMS und UHPC.

Seitenansicht auf Probekörper (Querschnitt durch Wand)
Seitenansicht auf Probekörper (Ansicht auf Wand)
Trennschnitt
Ausgleichsschicht
200
500
20
20
200

Abb.2: Probekörper für Versuche zum Wandkopfdetail, Abmessung und Belastungsmodell.

Neben induktiven Wegaufnehmern wurde bei diesen Versuchen auch eine optische Verformungsmessung (GOM) zur Beurteilung des Tragverhaltens eingesetzt.

3. Ergebnisse

Der Versuchsaufbau vor und ein Probekörper nach der Belastung ist in Abbildung 3 zu

Abb. 3: Probekörper für Versuche zum Verbund mit induktiven Messaufnehmern und GOM-Messsystem, Probe vor dem Versuch (links), und nach der Belastung (rechts).

sehen. Die Lasteinleitungsplatte reichte von der Innenkante der rechten UHPC-Schicht bis zur Mitte des mittleren CLM-Schaumkerns. D.h. sie lag nur auf dem CLM-Schaum auf. Die Belastung erfolgte mit einer konstanten Wegrampe, somit kann die Zeit in der Abszisse in den Kraft-Zeit-Diagrammen als Kolbenweg betrachtet werden.

Mit der optischen Verformungsmessung konnten Zugdehnungen (Risse) als auch Druckdehnungen (Stauchungslokalisierungen) beobachtet werden.

In Abbildung 4 ist die Hauptformänderung (Zug) vor dem ersten Riss und damit Lastabfall (Stufe 20) und direkt nach dem Riss (Stufe 21) dargestellt.

Stufe 20 (Kolbenkraft 76,5 kN)	Stufe 21 (Kolbenkraft 57,6 kN)

Abb. 4: Hauptformänderung vor (links, Stufe 20) und direkt nach dem ersten Riss (rechts, Stufe 21).

Mit dem Auftreten des ersten Risses vermindert sich die aufnehmbare Kraft um 18,9 kN. Danach kann die Kraft nochmal auf maximal 86,4 kN gesteigert werden. Dabei sind keine deutlichen Änderungen in der Hauptformänderung messbar. Nach Erreichen der Maximallast reißt der Probekörper an der diagonalen Zugstrebe und der Riss zwischen Schale und CLM-Schaum geht weiter auf. Nach diesem Bruch konnte der Probekörper noch 49,6 kN halten. Mit der weiteren Rissöffnung sank diese Kraft auf etwa 40 kN ab. Der Probekörper hat dabei einen Kolbenweg von 4 mm ertragen. Die Nebenformänderungen blieben während des Versuchs qualitativ gleich; sie änderten sich hauptsächlich nach den Rissereignissen in ihrer Ausprägung.

4. Diskussion

Die Versuche an dem Wandkopfdetail haben gezeigt, dass bis zum Erreichen der ersten Maximallast ein lineares Tragverhalten vorliegt. Nach Überschreiten findet zwar zunächst ein Lastabfall statt doch sind anschließend noch Steigerungen der ersten Maximallast möglich. Nach dem zweiten Peak zeigt sich ein deutlicher Lastabfall der bei zunehmenden Verformungen bei einem gewissen Restkraftniveau verbleibt, wobei das Niveau des Resttragverhaltens bei weiterhin zunehmenden Verformungen geringer wird. Somit wäre für den aktuellen Stand die vorläufige Empfehlung für den Grenzzustand der Tragfähigkeit (GZT) auf die Maximallast zu bemessen und im Grenzzustand der Gebrauchstauglichkeit (GZG) deutlich unter der ersten Maximallast zu verbleiben, denn die erste Maximallast zeigt ein Ablösen der Wandschale und damit einen unumkehrbaren Zustand an. Es sind für den GZT entsprechende Teilsicherheitsbeiwerte auf der Materialseite zu verwenden, welche noch zu bestimmen sind.

Um die aktuelle Energieeinsparverordnung (EnEV) einzuhalten sind unterschiedliche Schaumkerndicken erforderlich. Für Außenwände im Wohnungsbau werden (nach aktuellen Messwerten und Beispielrechnungen) daher 40 cm Schaumbeton benötigt.

5. Fazit

Erste Bemessungen des Hybridwerkstoffes zeigen, dass sich dieser aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften und seines Bruchverhaltens gut für den Hochbau eignet. In einem ersten Tastversuch zeigten Verbundkörper ein gutmütiges mechanisches Versagen, da erst im Nachbruchbereich eine optisch wahrnehmbare Ablösung der Schale bemerkbar war. Mit der optischen Versuchsauswertung (GOM) konnte der Verbund sowie das exzentrische Tragverhalten untersucht werden. Daraus ergibt sich für den aktuellen Stand die vorläufige Empfehlung für den Grenzzustand der Tragfähigkeit (GZT) auf die Maximallast zu bemessen und im Grenzzustand der Gebrauchstauglichkeit (GZG) deutlich unter der ersten Maximallast zu verbleiben, denn die erste Maximallast zeigt ein Ablösen der Wandschale und damit einen unumkehrbaren Zustand an.

Ein monolithisches, tragendendes und gleichzeitig wärmedämmendes Wandbauteil konnte somit mit UHPC und CLM-Schaum entwickelt werden. Die Wandproduktion wurde zunächst für Fertigteile angepasst. Es ist aber auch vorstellbar diese Form der Wandelemente in Ortbetonbauweise herzustellen. Die Dauerhaftigkeit dieser multifunktionalen Wandelemente werden derzeit an einem Pavillon aus diesen Elementen auf dem Campusgelände der Universität Kassel getestet.

Danksagung

Die Autoren danken der Forschungsinitiative Zukunft Bau des Bundesinstituts für Bau-. Stadt und Raum Forschung für die Finanzierung; Dr.-Ing. Jesse (Hentschke Bau), Prof. Dr.-Ing. Just (EBZ Business School) und Herrn Minge (ResiLab) für die Unterstützung im Projekt.

Literatur

[1] Schmidt, M.; Fehling, E.; Fröhlich, S. (Hrsg.): Nachhaltiges Bauen mit ultra-hochfestem Beton. Ergebnisse des Schwerpunktprogrammes 1182 Sustainable building with ultra-high performance concrete. Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau, H. 22. Kassel Univ. Press, Kassel, 2014.

[2] Just, A.: Untersuchung zur Weiterentwicklung von chemisch aufgetriebenen, lufthärtenden, mineralisch gebundenen Schäumen // Untersuchungen zur Weiterentwicklung von chemisch aufgetriebenen, lufthärtenden, mineralisch gebundenen Schäumen, Dissertation // Zugl.: Dortmund, Univ., Diss., 2007. Berichte aus dem Bauwesen. Shaker, Aachen, 2007 // 2008.

[3] Just, A.; Middendorf, B.: Microstructure of high-strength foam concrete. Materials Characterization 60 (2009), Heft 7, S. 741–748.

[4] Umbach, C.; Wetzel, A.; Schade, T.; Fehling E.; Middendorf, B.: Multifunctional heat-insulating precast UHPC/ high strength foam concrete elements for house

construction. Proceedings of HiPerMat 2016 4th International Symposium on Ultra-High Performance Concrete and High Performance Construction Materials. Kassel, March 9-11, 2016.

Ansprechpartner:

Cristin Umbach, M. Sc.
Universität Kassel
Mönchebergstraße 7
34125 Kassel

c.umbach@uni-kassel.de

Zach, J., Sedlmajer, M., Novak, V., Bubenik, J.

Utilization of lightweight aggregate based on foam glass in lightweight concrete with extremely low density

1. Introduction

Contemporary construction often uses lightweight concrete, which, alongside other types of concrete, is one of the most widespread building materials. Developments in civil engineering and stricter requirements on building materials place lightweight concrete among materials that fulfil tasks which ordinary concrete cannot. Lightweight concrete combines thermal insulation and acoustic properties with good mechanical properties and thus enables the construction of new types of single-layer buildings. The reduction in bulk density that this material brings saves material and energy costs during construction.
There are several ways how lightweight concrete can be manufactured. The most common techniques entail indirect lightweighting, i.e. by using a lightweight aggregate. The aggregate can be natural or artificially produced. Artificial aggregates are used mainly in places where natural ones are unavailable. One of the aggregates used for manufacturing lightweight concrete is foam glass produced by glass recycling. However, even aggregates made with recycled glass may differ based on their manufacturing technology, which determines their final properties, e.g., mechanical parameters or particle shape.
Foam glass is an artificial and very eco-friendly source of lightweight aggregate. There are several varieties of lightweight aggregate made with foam glass, depending on the manufacturing technology. It may have the form of round foam glass particles, made by pelletisation, or angular aggregate particles produced by crushing larger foam glass sheets. Both techniques yield several fractions of this aggregate, both narrow and broad ones, enabling the optimisation of concrete mixture design or particle size distribution.
The properties of foam glass aggregate make it suitable for consolidated as well as non-consolidated applications, specifically fills, insulation of building foundations, or as concrete aggregate [1]. In concrete it greatly reduces weight and improves fresh- and hardened-state properties. This aggregate greatly reduces bulk density and thus improves thermal insulation properties when compared to ordinary concrete that uses natural dense aggregate [2]. A downside of foam glass aggregate is the fact that it typically has worse mechanical properties, which is caused by the lower bulk density, due to the fact that aggregate is the primary carrier of strength in concrete. Lightweight concrete made with foam glass possesses properties, which make it suitable for use in areas where dense cementitious concrete does not perform well; e.g., lightweiting a structure, thermal insulation and elimination of thermal bridges, improving fire resistance [4], etc.

2. Experimental program

2.1. Lightweight concrete with extremely low density

The research was performed with a lightweight aggregate made from crushed foam glass (produced by breaking a foam glass sheet), which was later sorted to separate

the desired fraction. The foam glass sheet itself was produced from recycled glass powder using mainly such glass which otherwise finds little use in the glass industry. Glass powder, along with foaming agents, is the main part of feedstock for foam glass manufacturing. It is formed by expansion at temperatures around 900 °C. Fig. 1 shows a crushed aggregate produced by Refaglass, its fraction is 4/16 mm (particle size from 4 to 16 mm). This fraction was used for the experimental lightweight open-structure concretes.

Fig. 1: Crushed foam glass aggregate, fraction 4/16 mm

2.2. Mixture design

The lightweight concrete mixtures were made with lightweight aggregate produced from crushed foam glass of the particle size of 4 to 16 mm. Pure Portland cement CEM I 42.5 R was used as binder. The development emphasised finding the best possible ratio of thermal insulation and mechanical properties so as to fully exploit the potential of the lightweight aggregate. Recycled fibres were added to the mixtures with the main purpose of improving mechanical properties while keeping the cement content low. These were non-traditional organic fibres, which are not commonly used in this area. However, several authors have already explored the issue and claim that they can be used in civil engineering [5, 6, 7].
The following two types of fibres were used:

- fibres from cellulose (CEL) from recycled newsprint, with a thickness of approximately 23 μm and length of about 1.4 mm,
- fibres from recycled polyethylene terephthalate (PET) bottles, with a thickness of approximately 13 μm and length of 6.3 mm.

The composition of the concrete mixtures is in Tab. 1. Lightweight concrete mixtures 1 and 2 contained no fibres with the amount of Portland cement (CEM I 42.5 R) being 150 and 130 kg. Subsequent experimentation with fibres used a lightweight concrete with a cement content of 130 and 100 kg. The fibres were first added to a lightweight concrete, originally without fibres and cement content of 130 kg; one mixture was made with 5 % cement weight of recycled PET bottle fibres and another with the same

amount of cellulose fibres produced by newspaper recycling. Next, both mixtures were made again, except with the amount of cement being reduced to 100 kg and fibre content to 5 kg. All the concretes contained a plasticiser at 0.8 % of cement amount. All components were dosed per 1 m^3 (see Tab. 1).

Tab. 1: Composition of lightweight open-structure concretes in m^3

Component / Mixture No.	1	2	3	4	5	6
Portland cement [kg]	150	130	130	130	100	100
Aggregates from foam glass 4/16 [l]	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Polycarboxylate ether superplasticiser [kg]	1.2	1.0	1.0	1.0	0.8	0.8
Water [kg]	57	53	66	53	76	65
Fibres PET [kg]	-	-	-	6.5		5
Fibres CEL [kg]	-	-	6.5	-	5	-

When making the concretes, it was important to prevent the cement from segregating, because the bulk density of cement is much higher than that of the recycled foam glass aggregate. This causes the risk that the cement paste may separate and sediment to the bottom. This is part of the reason why each mixtures had a different and unique water content (the aim was to maintain uniform consistency). Water content also has much to do with the type of fibres used, as seen in the concretes with cellulose fibres, where the water content is higher.

2.3. Test methodology

The experimental lightweight concretes were tested for key properties which allow for comparison of how each mixture performs in the fresh and especially the hardened state. These key properties include the fresh- and hardened-state bulk density, compressive strength and thermal conductivity.
Samples were taken from each mixture (see Tab. 1), which were tested for the following properties:

- bulk density in fresh state EN 12350-6 [8].
- bulk density in hardened state EN 12390-7 [9],
- compressive strength EN 12390-3 [10],
- thermal conductivity coefficient EN 12667 [11] (method according to ISO 8301).

3. Results and discussion

The first stage involved testing the lightweight concretes with crushed foam glass aggregate for their bulk density. The values of the fresh-state and 28-day bulk density are listed in Tab. 2 and plotted in Fig. 2.

Fig. 2: Bulk density in the fresh and hardened state (28 days of age)

The 28-day bulk density did not exceed 600 kg/m^3 (the concretes matured in a climate chamber at 23 °C and 95 % relative humidity). As the figures clearly show, these are very lightweight concretes. At this age, the materials were also tested for mechanical properties. The results are listed in Tab. 2.

Tab. 2: Bulk density in fresh state, bulk density in hardened state and compressive strength at the age of 28 days

Mixture No.	Bulk density in fresh state [kg/m^3]	Bulk density in hardened state [kg/m^3]	Compressive strength at 28 days [N/mm^2]
1	580	550	1.46
2	500	460	0.84
3	700	600	1.57
4	670	600	1.81
5	530	470	0.85
6	540	490	1.19

The results in Tab. 2 show that the values of compressive strength ranged from 0.9 N/mm^2 to 1.6 N/mm^2. The compressive strength is relatively low, because the foam glass aggregate has rather poor mechanical properties. The purpose of this research was to develop open-structure concrete with the best possible thermal insulation properties and a minimum amount of cement that would ensure the required manipulation strength. The goal was not to improve mechanical properties by adding more cement. The values of compressive strength are plotted in Fig. 3. Different colours identify the first two lightweight concrete mixtures, which only contained cement, the two mixtures that contained recycled PET bottle fibres (mixture 4 and 6) and the two mixtures with fibres from recycled newspaper (mixtures 3 and 5).

Fig. 3: Compressive strength of lightweight concrete at the age of 28 days

A comparison of the values of compressive strength shows the influence of the fibres. The default unmodified concrete was mixture 2, which was then modified by the addition of fibres made from recycled PET bottles (mixture 4) and fibres obtained from recycled newspaper (mixture 3) at an amount of 6.5 kg/m^3 in both cases. The results show that the addition of fibres had doubled the compressive strength of the concrete. Other solutions were lightweight concrete (mixture 5 and 6), which again used both types of fibres, but contained a reduced amount of cement of 100 kg/m^3 and fibres at 5 kg/m^3. These two lightweight concretes also benefit from improved compressive strength, the values of which are the same or better than that of the concrete with the higher amount of cement and no fibres (mixture 2).

Tab. 3: Dry-state bulk density and thermal conductivity at the age of 28 days

Mixture No.	Dry bulk density in hardened state [kg/m^3]	Thermal conductivity coefficient [W/(m·K)]
1	500	0.1223
2	410	0.1112
3	490	0.1184
4	500	0.1214
5	430	0.1020
6	420	0.1013

The last property that was observed was dry-state thermal conductivity. The specimens were dried in a dryer at 105 °C until they reached stable mass. The measurements were made at a mean temperature of +10°C and temperature gradient of 10°C [11]. The values of thermal conductivity for each lightweight concrete are listed in Tab. 3 and plotted in Fig. 4. The figure shows thermal conductivity alongside dry bulk density and, as could be expected, the former seems dependent on the latter.

Fig. 4: Thermal conductivity of the lightweight concrete in dry state at the age of 28 days

The main criterion in the comparison and evaluation of the measured data was a good ratio of thermal insulation and mechanical properties. Thus, comparing the measured properties, mixture 4 and 3 seem to perform the best. These lightweight concretes, both of which contained the highest amount of fibres (recycled PET bottles and recycled newsprint fibres respectively), possessed the best compressive strength combined with low thermal conductivity. Naturally, the composition will always be subject to the specific application and therewith connected requirements for the individual properties.
At low cement content, which is a common problem in lightweight concretes generally, the lacking mechanical properties can be improved, beyond dispute, by the addition of fibres; in this case, the best results were achieved by cellulose fibres.

4. Conclusions

This research into lightweight open-structure concrete concluded that crushed, porous, foam-glass aggregate, made from powdered recycled glass, can be used in their manufacturing without any problems. The concretes made with it have a good ratio of thermal insulation and mechanical properties. Given the low bulk density, these concretes will encumber the structure much less than common concrete, which reduces energy and financial costs. These concretes can find use where low weight and good thermal insulation properties are required.
In addition, the application of both types of fibres was found to be problem-free as well. The tests were made with non-traditional fibres, which were obtained by recycling PET bottles and newsprint paper. Both types of fibres were found to greatly improve the newly designed concretes in terms of increasing their compressive strength. The fibre content had no major influence on the thermal insulation properties.
The results show that lightweight crushed foam-glass aggregate is suitable for use in extremely lightweight concrete. The composition of lightweight concrete with foam glass aggregate can be adjusted depending on the specific application.

Acknowledgement

This paper was written under the project No. LO1408 “AdMaS UP - Advanced Materials, Structures and Technologies”, supported by the Ministry of Education, Youth and Sports under the “National Sustainability Programme I” and project FV20086 "Development of light new-age building materials with utilization of light-weight aggregate based on waste glass powder" supported by the Ministry of Industry and Trade.

References

[1] Limbachiya, M.; Meddah, M. S.; Fotiadou, S.: Performance of granulated foam glass concrete. Construction and Building Materials, 28/2012, pp. 759-768.

[2] Janetti, M. B.; Plaz, T.; Ochs, F.; Klesnil, O.; Feista, W.: Thermal Conductivity of Foam Glass Gravels: A Comparison between Experimental Data and Numerical Results, Energy Procedia, 78/2015, pp. 3258-3263.

[3] Real, S.; Gomes, M. G.; Rodrigues, A. M.; Bogas, J. A.: Contribution of structural lightweight aggregate concrete to the reduction of thermal bridging effect in buildings. Construction and Building Materials, 121/2016, pp. 460-470.

[4] Go, Ch-G.; Tang, J-R.; Chi, J-H.; Chen, Ch-T.; Huang, Z-L.: Fire-resistance property of reinforced lightweight aggregate concrete wall. Construction and Building Materials, 30/2012, pp. 725-733.

[5] Corinaldesi, V.; Donnini, J.; Nardinocchi, A. Lightweight plasters containing plastic waste for sustainable and energy-efficient building. Construction and Building Materials,94/2015, pp. 337-345.

[6] Al-Tulaian, B. S., Al-Shannag, M.J.; Al-Hozaimy, A.R. Recycled plastic waste fibers for reinforcing Portland cement mortar. Construction and Building Materials. 127/2016, pp. 102-110.

[7] Aciu, C.; Iluţiu-Varvara, D. A.; Cobirzan, N.; Balog, A. Recycling of Paper Waste in the Composition of Plastering Mortars. Procedia Technology, 12/2014, pp. 295-300.

[8] Czech standard ČSN EN 12350 – 6 Testing fresh concrete – Part 6: Density, Czech standards Institute, (2009).

[9] Czech standard ČSN EN 12390 – 7 Testing hardened concrete – Part 7: Density of hardened concrete, Czech standards Institute, (2009).

[10] Czech standard ČSN EN 12390 – 3 Testing hardened concrete – Part 3: Compressive strength of test specimens, Czech standards Institute, (2009).

[11] Czech standard ČSN EN 12667 Thermal performance of building materials and products - Determination of thermal resistance by means of guarded hot plate and heat flow meter methods - Products of high and medium thermal resistance, Czech standards Institute, (2001).

Contact:

Assoc. Proff. Ing. Jiří Zach, Ph.D. zach.j@fce.vutbr.cz
Brno university of technology
Faculty of Civil Engineering
Veveří 331/95
602 00 Brno

Neubauer, J., Breckwoldt, J., Hild, A., Wagner, A.

Synthesis and Performance of Crosslinked Cellulose Ethers in Gypsum Plaster

Abstract

Machine applied gypsum spray plaster (GSP) is a growth segment for the dry mortar industry. Cellulose ethers are among the most important additives in GSP because their presence ensure the required water retention level resulting in prolonged application time as well as required setting and strength development [1].
Due to their superior water retention relative to standard products at same dosage, high viscosity cellulose ethers based on high molecular weight cellulose have become the additives of choice of formulators. However, the molecular weight of cellulose is limited as it is obtained from naturally occurring sources wood pulp and cotton linters. This also limits viscosity levels of cellulose ethers and prevents GSP formulators from lowering cellulose ether addition without compromising on water retention.
Our article describes the synthesis and characterization of a new class of cellulose ethers that are crosslinked with diglycidyl ether. This differentiated approach results in extremely high viscosity products. We are reporting their use in GSP as new pathway to cost and performance optimization.

1. Introduction

The use of dry mortars has been growing significantly because they allow for faster and more efficient building practices in a wide range of construction applications. GSP are among the application segments with highest growth rates because only with machine application one fully capitalizes on efficiency gains from use of factory made plasters. In recent years GSP not only enjoyed growing sales in its traditional European markets but dry mortar producers expanded into new regions, notably to Latin America and to Asia.
In order to meet applicators' expectations in terms of workability and comply with normative requirements GSP contain a number of chemical additives. As cellulose ethers are the most costly of additives, their use does not only increase application performance but also formulation cost of GSP.
Like in other dry mortars cellulose ethers in GSP significantly increase water retention which helps limiting loss of water from the wet plaster to absorbing substrates, resulting in controlled setting and high mechanical strength. Generally, water retention in dry mortars depends on the viscosity and the amount of a cellulose ether [2,3]: high viscous cellulose ethers – having high molecular weight (Mw) – allow reducing dosage levels without loss of water retention. This effect on cost lead to their widespread use in GSP formulation.

Currently cellulose ethers with a viscosity of 60000 mPa·s to 70000 mPa·s (2 % aqueous solution, shear rate 2.55 s^{-1} at 20ºC) are the highest viscosity grades produced. The molecular weight, which does control aqueous viscosity, is limited by that of their raw material cellulose. Being a biopolymer molecular weight of cellulose is dependent on that available from natural sources wood pulp and cotton linters. Linters is commonly used raw material of highest viscosity cellulose ethers.

Our research aimed at producing very high viscosity cellulose ether to be used in dry mortars as water retention agents. These products were obtained from cellulose (wood pulp and cotton linters) through crosslinking with diglycidyl ethers. The crosslinking reaction produces cellulose ethers having an aqueous viscosity not accessible even if highest molecular weight cotton linters were used as raw material. In GSP their use significantly increases water retention therefore allowing lower dosage relative to regular cellulose ether; i.e. producers save on formulation cost without compromising on performance.

2. Experimental

2.1 Synthesis of crosslinked cellulose ethers

Hydroxyethyl methyl cellulose (HEMC) is produced according to the principles of the Williamson ether synthesis and oxyalkylation. After activation of the ground cellulose with caustic soda, generating alkali cellulose, follows the etherification with methyl chloride and ethylene oxide.
In our work the HEMC substitution level for methyl groups DS(M) is 1.50 – 1.65 per anhydroglucose unit (AGU) of the cellulose backbone. DS(M) is the mean number of alkyl substituted OH groups per AGU in cellulose ether. The range for hydroxyethyl substitution in crosslinked cellulose ethers is 0.20 – 0.30 per AGU. MS(EO) is the mean number of moles of etherification reagent, which are bound per mol of AGU as hydroxyalkyl substituents in cellulose ether. Values of both DS(M) and MS(EO) are determined by the Zeisel method [4].
The fact that HEMC are insoluble in hot water is used to wash and purify the cellulose ethers during production. Purified products are finally dried and milled.

Currently, cellulose is functionalized using reagents with one reactive group only. Providing two reactive groups can lead to subsequent reactions either intramolecular or intermolecular [5]. This second reaction leads to the formation of a crosslink. Low level of crosslinking results in branched polymers, while higher levels lead to crosslinked networks which often become water insoluble.
We prepared a series of HEMC with various levels of EPILOX™ M985 (purchased from Leuna-Harze, Germany). EPILOX™ M985 is a linear poly(propyleneglycol) diglycidyl ether [6] with an epoxide equivalent weight of 425 – 500 g/equivalent (acc. to DIN 16946). This results in n, the number of propylene glycol units, to be 12.4 – 15 (c.f. Figure 1).

Fig. 1: Structure of the crosslinking agent used in this study (n = 12.4 – 15)

One of the possible crosslinking reactions with HEMC and the diglycidyl ether based cross-linking agent is given in Figure 2. Based on available data one cannot conclude if the crosslinking reaction takes place intermolecular as shown in Figure 2 or if the reaction is intramolecular. Both pathways result in cellulose ether with chains expected to have a larger hydrodynamic radius than non-crosslinked analogues.

Fig. 2: Structure of a crosslinked hydroxyethyl methyl cellulose (HEMC)

2.2 Characterization of crosslinked cellulose ethers

2.2.1 Rheological experiment

The rheology samples were dissolved in deionized water: one part by weight of HEMC and 99 parts per weight of water. The HEMC (as received) is dispersed in water at room temperature under intensive stirring to avoid the formation of lumps. The further dissolution process takes place during at least 12 hours within slowly rotating glass bottles. Shear rate investigations (0.1 – 1000 s^{-1}) and oscillation experiments (angular frequency 100 – 0.1 rad/s, deformation: 0.5%) were performed at 20°C using a Haake RS 600 rheometer with C60/1Ti sensor.

2.2.2 Water retention measurement

Water retention capacity was measured using the filter paper method as described in EN 495, part 2. In a typical experiment a set of three filter cartons (Type “K12”, weight 520 g/m², obtained from Munktell, Germany) as absorbing substrate were covered with a tissue (Type “2601”, weight 20 g/m², obtained from Munktell, Germany). Onto this stack a metal ring with an inner diameter of 90 mm and a height of 15 mm was placed and subsequently filled with wet plaster prepared with a laboratory mixer (meeting EN 196, supplied by Toni Technik, Germany). Total mixing time for wet mortar preparation was 45 seconds at low mixing speed.

After having levelled the plaster in the ring with a spatula a timer was started in order to measure the contact time during which water was lost from the plaster to the absorbing substrate. Data on loss were obtained in separate measurements for five or 60 minutes contact time. The amount of water lost from the mortar was calculated from the weight gain of the filter carton stack. The average of two measurements was used.

2.2.3 Performance assessment of gypsum plaster

Commercial GSP formulations based on either synthetic (flue gas desulphurization) or natural gypsum were obtained without cellulose ethers. GSP was used as received with cellulose ether added at desired dosage level.

3. Results and Discussion

3.1 Crosslinking cellulose ethers for maximum viscosity

The amount of diglycidyl ether added as crosslinking agent determines the viscosity increase relative to cellulose ether based on same cellulose raw material but without crosslinking. Its optimization is crucial for success as too little does not result in significant increase of viscosity (and water retention), while too much leads to (partial) insolubility of the cellulose ether in water which is detrimental for its performance – only water soluble cellulose ethers provide water retention.
The sweet spot for maximum viscosity increase as depicted in Figure 3 does not only depend on the amount of crosslinking agent added in the reaction. Other parameters such as type of cellulose raw material, reaction conditions and dosage regime as well as the nature of crosslinking agents are to be considered.

Viscosity

Sweet spot

Crosslinker dosage

Fig. 3: Sweet spot for cellulose ether viscosity and dosage level of crosslinking agent

3.2 Rheological characterization of crosslinked cellulose ethers

Rheological methods were used in order to investigate crosslinked cellulose ethers and compare their performance to non-crosslinked variants based on same cellulose raw material. Oscillation rheology allows to determine cellulose ether gel strength in aqueous solution which has shown to be a good indicator of crosslinking for other hydrocolloids [7]: From rheological point of view a material is more “gel-like” - indicating a three dimensional network - in aqueous solution, if storage modulus G’ (representing its solid characteristics) is higher than loss modulus G’’ (representing its fluidal nature).

A good measure for the "gel-like" character of a cellulose ether is its crossover point G'/G'' [5,7]: cross-over points of cellulose ethers vary depending on their molecular weight, the concentration in aqueous solution and on their degree of substitution. For cellulose ethers the cross-over point is shifted towards lower frequencies (measured in rad/s) if they have been reacted with a crosslinking agent.
This shift is in agreement with our development concept that covalent crosslinking with diglycidyl ether leads to cellulose ethers having a higher tendency to form three-dimensional networks in water than their non-crosslinked variants.

Analytical data of crosslinked cellulose ethers (HEMC-1, HEMC-2, HEMC-3) with different levels of diglycidyl ether crosslinking agent (mol per mol anhydroglucose unit AGU = 162 g/mol) added during the chemical reaction are compiled in Table 1. All are based on same cellulose ether raw material. Additionally, data are given for a cellulose ether based on same cellulose as raw material which has not been crosslinked (HEMC-Ref.). The degree of methyl and of hydroxyethyl substitution is similar but their rheological data obtained in aqueous solution vary significantly.

Tab. 1
Cellulose ether reacted with varying level of diglycidyl ether and non-crosslinked reference

	HEMC-Ref.	**HEMC-1**	**HEMC-2**	**HEMC-3**
Crosslinker dosage (mol per mol AGU)	0.0	0.0020	0.0025	0.0035
Viscosity, 1% aqueous solution, D = $2.55 s^{-1}$, 20°C	5500 mPa·s	6800 mPa·s	11200 mPa·s	8400 mPa·s
Cross-over point at G'/ G'' ≈ 1, 1% solution in water, 20°C	63 rad/s	9 rad/s	1.3 rad/s	1.3 rad/s
Av. degree of substitution, DS(M)	1.50	1.54	1.53	1.55
Molar degree of hydroxyethyl substi-tution, MS(EO)	0.25	0.25	0.24	0.25

Oscillation experiments show a shift of cross-over points for covalent crosslinking. It is 63 rad/s for the non-crosslinked reference HEMC; addition of just 0.002 mol per mol diglycidyl ether per AGU leads to 9 rad/s, a significantly lower angular frequency. With 0.0025 mol crosslinking reagent cross-over point is shifted even further towards lower angular frequencies resulting in 1.3 rad/s. This value, however, remains unchanged for cellulose ethers containing more crosslinker: the G'/G'' cross-over point of HEMC-3 which was reacted with 0.0035 mol per mol AGU is at 1.3 rad/s too.

As expected from theoretical considerations [7] covalent crosslinking of cellulose ethers enhances their "solid-like" characteristics which results in shifting their G'/G'' crossover points to lower frequencies. Additional oscillation data indicate that cross-over points typically reach a minimum frequency that is specific to each cellulose ether crosslinking reaction. These data, however, also confirm that crossover points with G'/G'' ≈ 1 and aqueous viscosity of cellulose ether do not directly correlate.

As cross-over point shift with crosslinking is not a sufficient measure for the desired increase in aqueous viscosity it is combined with viscosity measurements at different shear rates. When measured as function of shear rate (Figure 4) up to optimum cross-linker dosage aqueous viscosity is increased and especially at low (i.e. less than 5 s^{-1}) shear rate aqueous viscosity is increased significantly indicating the presence of three-dimensional networks – being cellulose ether agglomerates [7].

Beyond “sweet spot range” for crosslinker concentration the aqueous viscosity of a cellulose ether drops again due to over-crosslinking. Although over-crosslinking lowers viscosity in water - and consequently the performance as water retention agent in a mortar - (water soluble part of) over-crosslinked cellulose ether retains more “gel-like” characteristics than its non-crosslinked analog (lower frequency G’/G’’ crossover point).

Fig. 4: Shear rate in aqueous solution: crosslinked and non-crosslinked HEMC

As shown in Figure 4 the highest aqueous viscosity for the set of four chemical reactions is obtained with addition of 0.0025 mol crosslinking agent per mol AGU. At 0.0020 mol per mol AGU the crosslinker dosage is not yet fully sufficient but already viscosity is exceeding that of non-crosslinked reference (HEMC-Ref.). At 0.0035 mol crosslinker per mol AGU a part of the cellulose ether has become insoluble in water, hence the viscosity of the obtained product is lower than at 0.0025 mol per mol AGU.

3.3 Application testing of crosslinked cellulose ethers

Application test mainly consisting of water retention measurements were carried out in order to evaluate whether the higher aqueous viscosity of cellulose ethers reacted with diglycidyl ether furnished higher water retention in gypsum spray plaster (GSP). Plank and Bülichen report [8] that water retention of non-crosslinked, regular cellulose ether in gypsum plaster is not only controlled by its dosage level and its molecular weight (i.e. aqueous viscosity). Additionally, colloidal interaction of cellulose ether and gypsum ($CaSO_4$) particles needs to be considered. Although latter was described as a minor

effect regarding water retention efficiency we decided to work with two types of GSP, either based on gypsum binder of natural or chemical (flue-gas desulfurization = FGD) origin to help identifying binder related differences in water retention performance.

Table 2 summarizes results of the characterization of crosslinked HEMC (HEMC-4) and its non-crosslinked commercially produced reference. Below Figure 5 contains water retention data for both GSP test series (FGD/natural source).

In order to thoroughly assess the potential higher viscosity due to covalent crosslinking has regarding water retention we tested i) at regionally typical cellulose ether dosage and ii) at 20% lower dosage. Water dosage and mortar consistency were constant.

Tab. 2:
Characterization of crosslinked and regular commercial HEMC used in application tests

	Commercial HEMC grade	**Crosslinked HEMC-4**
Crosslinker dosage [mol per mol AGU]	0.0	0.003
Viscosity, 1% aqueous solution, $D = 2.55 s^{-1}$, 20°C	7500 mPa·s	17100 mPa·s
Cross-over point at G'/ G'' ≈ 1, 1% sol. in water, 20°C	18.9 rad/s	0.1 rad/s
Average degree of methyl substitution, DS(M)	1.61	1.56
Molar degree of hydroxyethyl substitution, MS(EO)	0.28	0.29

Fig. 5: Water retention for five and 60 minutes contact time in GSP (natural and FGD)

Results for GSP formulations in Figure 5 confirm crosslinked cellulose ethers impart significantly higher water retention than non-crosslinked reference grades. Even at 20% lower dosage in GSP based on FGD gypsum water retention exceeds that of

commercial HEMC reference: 96% for crosslinked cellulose ether after 60 minutes contact time vs. only 93.5%. Similar results were obtained for natural gypsum GSP.

Theoretical models [2,3,8] explain water retention in dry mortars with a “jamming effect” [2]: cellulose ethers form large agglomerates in water which eventually plug pores of mineral binder matrices. This effect slows down the loss of water due to capillary forces - resulting in higher level/better water retention.
For jamming of cellulose ether agglomerates to become predominant, high molecular weight cellulose ether is the key factor that is impacting water retention performance. But even with sufficiently high molecular weight a minimum dosage level of cellulose ether remains a major requirement for “jamming” to occur. According to Baumann et al. [3] this is given for many industrial dry mortar formulations. Baumann et al. name other contributing factors for cellulose ethers to have high water retention: hydrogen bonds, hydrophobic intermolecular interaction and a wide particle size distribution of polymers. All major requirements for providing high water retention are either maintained and typically even improved for cellulose ethers crosslinked with poly(propylene) glycol diglycidyl ethers.

4. Summary

The addition of poly(propylene) glycol diglycidyl ether at low molar ratio during cellulose ether synthesis results in covalent crosslinked and water soluble polymers. The nature of covalent crosslinking is established using rheological methods: the G’/G’’ cross-over point is shifted towards lower angular frequencies and aqueous viscosity is significantly higher for low shear rates due to a higher number of large size agglomerates.
In agreement with theoretical models for water retention mechanism our new covalent crosslinked cellulose ethers clearly outperform non-crosslinked references which were based on identical cellulose raw material.
For gypsum spray plaster formulations test results show that crosslinked cellulose ethers allow 20% dosage reduction without compromising the level of water retention.

5. References

[1] R. Bayer, H. Lutz: Dry Mortars, Ullmann´s Encyc. of Ind. Chem., 7 Ed. (2011), 1–41
[2] C. Marlière, E. Mabrouk, M. Lamblet, P. Coussot, Cem. Concr. Res. 52 (2012), 1501–1512
[3] C. Brumaud, H. Bessaies-Bey, C. Mohler, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, N. Roussel, Cem. Concr. Res., 53 (2013), 176–184
[4] G. Bartelmus, R. Ketterer, Zeitschrift für Analytische Chemie, 286 (1977), 161–190
[5] Detailed description of reaction and characterization in US patent 2004127700 A1
[6] Eugene W. Jones, Journal of Applied Polymer Science, 5, (1961), 714–720
[7] C. Clasen, W.-M. Kulicke, Progress in Polymer Science, 26 (2001), 1839–1919
[8] D. Bülichen, J. Plank, Cem. Concr. Res., 46 (2013), 66–72

6. Authors

Dr. Jörg Neubauer, Dr. Jörn Breckwoldt, Dr. Alexandra Hild, Dr. Anette Wagner
The Dow Chemical Company
August-Wolff-Strasse 13
D-29699 Bomlitz

Julia Scheidt, Wolfgang Breit und Raymund Böing

BMBF-Verbundforschungsprojekt R-Beton – Gesamtprojekt-struktur und Ergebnisse aus dem Projektschwerpunkt Beton

1. BMBF-Verbundforschungsvorhaben R-Beton

1.1. Hintergrund und Motivation

Der Einsatz rezyklierter Gesteinskörnung aus aufbereiteten mineralischen Bauabfällen in der Betonproduktion ist in Deutschland bereits seit 1998 in einer DAfStb-Richtlinie [1] geregelt. Diese kommt aufgrund zahlreicher Einschränkungen der Verwendbarkeit und komplexer Verknüpfungen mit anderen Regelwerken, nur in begrenztem Umfang zur Anwendung. Die anfallenden mineralischen Bauabfälle werden stattdessen in Deutschland derzeit fast vollständig im Straßen-, Wege- und Deponiebau verwertet.
Das Regelwerk ist inhaltlich nach wie vor im Wesentlichen deckungsgleich mit der Erstfassung und bildet somit den Stand der Technik der 1990er Jahre ab. Während sich aufgrund vorgenannter Randbedingungen, die in [2] ausführlicher erläutert sind, der Einsatz von R-Beton in Deutschland auf wenige Pilotprojekte beschränkt, liegen sowohl in der benachbarten Schweiz als auch den vergleichsweise rohstoffarmen Niederlanden mittlerweile viele positive Erfahrungen mit der hochwertigen Verwendung von rezyklierten Gesteinskörnungen im Beton vor. Die umfangreichen Anwendungen aus der Schweiz zeigen, dass sich bei entsprechenden Randbedingungen große Teile des Betonbedarfs aus dem konventionellen Hochbau über R-Betone abdecken lassen und belegen darüber hinaus, dass auch R-Betone hergestellt und verwendet werden können, die nahezu vollständig aus rezyklierter Gesteinskörnung bestehen.

1.2. Gesamtzielsetzung

Erklärtes Ziel im Verbundforschungsprojekt „R-Beton – Ressourcenschonender Beton – Werkstoff der nächsten Generation“ [3] war es, die aufgezeigten Schwierigkeiten auf der Basis von wissenschaftlichen Untersuchungen auszuräumen und somit dazu beizutragen, dass in Zukunft der Einsatz von RC-Gesteinskörnung auch in Deutschland in der Praxis der Betonherstellung Einzug findet. Die umfangreichen Entwicklungen in der Betontechnologie und die positiven Erfahrungen aus den Nachbarländern sollen zeitnah in das Regelwerk integriert werden. Die technischen Nachweise sollten im Rahmen des Projekts geführt werden, um eine dem neuen Stand der Technik entsprechende Anpassung der Regelwerke vorzunehmen. Die bestehenden Hemmnisse wurden analysiert und im Rahmen des von November 2014 bis April 2018 laufenden Projekts in einzelnen Teilvorhaben untersucht. Durch die interdisziplinäre Zusammensetzung des Konsortiums, sowie den strukturellen Aufbau des Gesamtprojekts in dem nicht nur der Werkstoff selbst, sondern auch dessen Ökobilanz und Praxisanforderungen berücksichtigt wurden, sollte eine möglichst ganzheitliche Betrachtung und Bewertung erreicht werden.

Zu den Forschungspartnern im Projekt R-Beton zählten, neben der Technischen Universität Kaiserslautern und dem Konsortiumsführer HeidelbergerCement AG, auch die BASF Construction Polymers GmbH, der Baustoffaufbereiter Scherer + Kohl GmbH & Co. KG, die VDZ gGmbH, das ifeu Institut Heidelberg sowie die RWTH Aachen University. Die Arbeiten dieses Projekts wurden vom Bundesministerium für Bildung und Forschung innerhalb des Förderprogrammes HighTechMatBau gefördert.

1.3. Projektstruktur und Inhalte

Auf Basis der beschriebenen Problemstellung, die im Wesentlichen aus den Einschränkungen des geltenden Regelwerks abgeleitet ist, und der formulierten Zielsetzungen wurden drei Schwerpunkte mit insgesamt 13 Arbeitspaketen (AP) zusammengestellt, wobei AP 13 der Projektkoordination diente. Die Arbeitspakete wurden in sieben Teilprojekten bearbeitet.
Die Vernetzung der einzelnen Arbeitspakete ist überaus vielfältig und kann bezüglich der direkten Abhängigkeiten der Abbildung 1 entnommen werden.

Abb.1: Projektschwerpunkte und Arbeitspakete im Projekt „R-Beton“

Schwerpunkt I „Konzeptionierung der neuen Werkstoffe“ umfasst alle Fragestellungen, die unmittelbar mit der Herstellung des Werkstoffs R-Beton verbunden sind. In den Arbeitspaketen 1 bis 6 wurden Fragestellungen wie die Ermittlung der praxisrelevanten Stoffmassenströme, die Optimierung der Gesteinskörnungsaufbereitung im

Recyclingwerk, die Konzeption neuer, speziell abgestimmter Zusatzmittel, die mögliche Verwendung von feinen rezyklierten Gesteinskörnungen als Ausgangsstoff für die Beton- oder die Zementherstellung, sowie die Überprüfung der Einschränkungen, die sich aus der DAfStb-Richtlinie ergeben, eingehend untersucht. Neben den üblichen Fragstellungen im Themenkomplex Frischbeton (Konsistenz und Verarbeitbarkeit) standen die Festbetoneigenschaften (Festigkeit, E-Modul, Schwinden, Dauerhaftigkeit) im Vordergrund.
Projektschwerpunkt II „Praxisanforderungen an die neuen Werkstoffe“ (AP 7 bis AP 9) beinhaltet die Betrachtung der Bemessungskonzepte für die erarbeiteten neuen Betonzusammensetzungen, den Themenkomplex zur Bewertung der Alkaliempfindlichkeit von rezyklierten Gesteinskörnungen sowie den Nachweis der Umweltverträglichkeit von R-Beton.
Schwerpunkt III „Ökobilanz, Praxistest und Transfer“ (AP 10 bis AP 12) vervollständigt den ganzheitlichen Projektansatz und fokussiert die Themen der vergleichenden ökologischen Bewertung der Verwertung von rezyklierten Gesteinskörnungen in der Betonherstellung, die Praxistauglichkeit der erarbeiteten Konzepte und Betonzusammensetzungen sowie den Transfer in die Praxis und die Regelwerke.
Auf die Ergebnisse der Themenkomplexe der Betonherstellung mit rezyklierten Gesteinskörnungen, einschließlich der Erkenntnisse zur Bemessung und der Bewertung der Alkaliempfindlichkeit sowie zum Praxistest wird in diesem Beitrag nachfolgend eingegangen. Für die Ergebnisse zur Verwendung von Brechsanden in der Zementherstellung sei an dieser Stelle auf den gesonderten Beitrag im Rahmen dieser Veranstaltung verwiesen. Die Erkenntnisse zu den Schwerpunktthemen Ökobilanzierung, Lebenszyklusbetrachtung und Umweltverträglichkeit sind ebenfalls in einem weiteren Beitrag dieser Veranstaltung dargestellt.

2. Ergebnisse aus dem Projektschwerpunkt “Konzeption der neuen Werkstoffe”

2.1 Aufbereitung

Innerhalb des Arbeitspakets zur Gesteinskörnungsaufbereitung wurde versucht die Prozessabläufe so zu optimieren, dass gleichzeitig möglichst wirtschaftlich und ökologisch produziert und die Schwankungsbreite der Eigenschaften so gering wie möglich gehalten werden kann.
Die Gleichmäßigkeit der Eigenschaften von rezyklierten Gesteinskörnungen wurde im Rahmen des Projekts an einer Vielzahl von Lieferchargen aus Praxis- wie auch Laborgemischen ermittelt. Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden ausgewertet, um die zu erwartenden Streubreiten der in Deutschland anfallenden rezyklierten Gesteinskörnungen für die Praxis bewerten zu können. Die beprobten rezyklierten Gesteinskörnungen erfüllten die Regelwerkanforderungen. Jedoch ist trotz dieser Vorgaben aus dem Regelwerk mit einer höheren Schwankungsbreite der Gesteinskörnungseigenschaften zu rechnen, da die rezyklierte Gesteinskörnung nicht aus einem homogenen Vorkommen stammt wie dies bei natürlichem Kies oder Splitt der Fall ist. Die Kornrohdichte von rezyklierten Gesteinskörnungen ist geringer als die der meisten als Ausgangsstoff für die Betonherstellung verwendeten natürlichen Gesteinskörnungen und ist, wie in Abbildung 2 gezeigt, deutlich stärker vom

Feuchtezustand abhängig. Die Wasseraufnahme ist deutlich höher als die von natürlichen Gesteinskörnungen.

Abb.2: Streubereich der Kornrohdichte von rezyklierter grober Gesteinskörnung

Im Projektverlauf wurden rezyklierte Gesteinskörnungen eines Recyclingbetriebes der Lieferkörnungen 2/16 mm, 2/8 mm, 8/16 mm sowohl in Form von Praxisgemischen als auch in Form von Laborgemischen und sortenreiner Form charakterisiert, um den Streubereich der Rohdichte für die Praxis bewerten zu können. Die Streubreiten für rezyklierte Gesteinskörnung des Baustoffaufbereiter Scherer + Kohl GmbH & Co. KG wurden der Streubreite von Herstellwerken natürlicher Gesteinskörnung, in einem Betrachtungszeitraum von fünf Jahren, gegenübergestellt. Die Auswertung der Fremdüberwachung für insgesamt 55 Steinbrüche [4] in Relation zur Auswertung des Baustoffaufbereiters zeigt, dass die Streuungen der Rohdichte der RC-Materialien zwar oberhalb der mittleren Streuung für Natursplitte, aber noch innerhalb der Streubreite der natürlichen Gesteinskörnungen liegt. So ist beispielsweise für rezyklierte Gesteinskörnung Typ 1 auf Basis der ausgewerteten 11 Chargen mit einer Rohdichtedifferenz von bis zu ca. 0,2 kg/m³ von Charge zu Charge zu rechnen.
Ebenso wurde die Umweltunbedenklichkeit untersucht. Alle im Forschungsvorhaben von der Fa. Scherer und Kohl zur Verfügung gestellten rezyklierten Gesteinskörnungen erfüllten die Anforderungen gemäß DIN 4226-101:2017-08.
Vor dem Hintergrund einer möglichst wirtschaftlichen und ökologischen Aufbereitung wurde im Rahmen des Forschungsvorhabens auch die technische Notwendigkeit einer Nassaufbereitung der RC-Gesteinskörnungen untersucht, da eine Einsparung der Nassaufbereitung sich nicht nur wirtschaftlich, sondern auch auf die Ökobilanz auswirkt. Die Frischbetoneigenschaften der Betone mit nass aufbereiteter Gesteinskörnung waren, entgegen der ersten Erwartungen, nicht deutlich von denen der Vergleichsbetone aus lediglich trocken aufbereitetem Korn zu unterscheiden. Auch die in Abbildung 3 gezeigten mittleren Druckfestigkeiten an Betonen, die unter Verwendung von 35, 50, 75 und 100 M.-% einer nass bzw. trocken aufbereiteten groben RC-Gesteinskörnung (> 2 mm) des Typs 2 hergestellt wurden zeigten, dass die Druckfestigkeit unter Verwendung von trocken aufbereiteter RC-Gesteinskörnung tendenziell höher und eine Nassaufbereitung daher als nicht notwendig anzusehen ist.
In der Folge wurden alle weiteren Untersuchungen in diesem Forschungsvorhaben unter Verwendung trocken aufbereiteter RC-Gesteinskörnungen durchgeführt.

Abb.3: Vergleich der Druckfestigkeit von Betonen mit nass bzw. trocken aufbereiteter rezyklierter Gesteinskörnung

2.2 Betonherstellung mit rezyklierter Gesteinskörnung

2.2.1 R-Zusatzmittel und Frischbetoneigenschaften

Mit Hilfe von abgestimmten Betonzusatzmitteln des Projektpartners BASF konnten die Frischbetoneigenschaften aller im Projekt hergestellten Betone mit rezyklierter Gesteinskörnung zielsicher gesteuert werden. So waren bei vergleichbarer Dosiermenge das Ausbreitmaß und die Konsistenzhaltung der R-Betone auch bei vollständigem Ersatz der groben Gesteinskörnung, sowohl in allen Labormischungen als auch im Praxistest, mit denen der Vergleichsmischungen aus Primärkörnung vergleichbar.

2.2.2 Festbetoneigenschaften und Dauerhaftigkeit

In den Festbetonuntersuchungen sollte die Frage geklärt werden, in wie weit die derzeit durch das Regelwerk gesetzten Grenzen erweitert werden können.
Hierzu wurden an der Technischen Universität Kaiserslautern Standardversuchsreihen an Betonen unterschiedlicher Festigkeitsklassen des gesamten normalfesten Bereichs (C20/25 bis C50/60) durchgeführt. Ermittelt wurden die Druckfestigkeit, Spaltzugfestigkeit und der Elastizitätsmodul an Laborgemischen, die die Grenzfälle der stofflichen Zusammensetzung von rezyklierter Gesteinskörnung abbilden. Des Weiteren wurden Betonversuche an fünf, im Zeitraum Februar bis September 2017 durchgeführten, Probenahmen von rezyklierter Gesteinskörnungen durch den Projektpartner HeidelbergCement durchgeführt. Als Referenz dienten mit natürlichen Gesteinskörnungen (Rheinsand/ Rheinkies/ gebrochene Gesteinskörnung aus Mikrodiorit) hergestellte Betone. Bei allen Betonversuchen kamen im Bereich der groben Gesteinskörnung (> 2 mm) 100 M.-% rezyklierte Gesteinskörnung, entspricht ca. 62 M.-% bezogen auf die gesamte Gesteinskörnung, zum Einsatz.
Exemplarisch für die Vielzahl an gesammelten Ergebnissen sind in Abbildung 4 die Druckfestigkeiten und Elastizitätsmoduli einer Versuchsserie gezeigt, bei der die Referenzgesteinskörnung > 2 mm durch rezyklierte Gesteinskörnung Typ 1 bzw. Typ 2

ersetzt wurde.

Abb.4: Vergleich der Druckfestigkeiten und E-Moduli von Betonen mit rezyklierten (Typ 1 und 2) und natürlichen (Ref) Gesteinskörnungen

Zusammenfassend für alle Festigkeitsuntersuchungen kann als Ergebnis der umfangreichen Betonversuche festgestellt werden, dass höhere als die derzeit vom Regelwerk vorgegebenen Gehalte an rezyklierter Gesteinskörnung aus betontechnologischer Sicht möglich sind und nicht als der limitierende Faktor für die Überarbeitung der Regelwerke anzusehen sind. Auch ein vollständiger Austausch der feinen und groben Gesteinskörnung ist mit angepasster Betontechnologie im Hinblick auf die Frisch- und Festbetoneigenschaften möglich, jedoch sind die Ergebnisse abschließend noch ganzheitlich (im Hinblick auf die Praxistauglichkeit, Umweltvorsorge, Ökobilanz und Bemessung) zu bewerten.
Die Betone mit rezyklierter Gesteinskörnung zeigten gegenüber den Vergleichsmischungen aus natürlichem Korn ein höheres Schwindmaß, lagen aber noch im mittleren bis oberen Bereich praxisüblicher Normalbetone. Aus den Untersuchungen des Projektpartners BASF ging hervor, dass durch den Einsatz abgestimmter Betonzusatzmittel das Schwindverhalten der R-Betone deutlich reduziert werden kann.
Im Untersuchungsschwerpunkt zur möglichen Erweiterung der zulässigen Expositionsklassen konnte gezeigt werden, dass R-Betone auch bei vollständigem Ersatz der groben Gesteinskörnung durchaus für den Einsatz in den Expositionsklassen XD1, XS1 sowie XD2 und XS2 geeignet sind.
Es wurden außerdem Versuche zum Karbonatisierungswiderstand mit einer Schnellkarbonatisierung bei 4 Vol.-% CO_2 durchgeführt und ausgewertet. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass kein wesentlicher Unterschied zwischen den geprüften Referenzbetonen mit natürlicher Gesteinskörnung und den R-Betonen mit 100 % RC-Gesteinskörnung (> 2 mm) bestand, jedoch ein vollständiger Ersatz der gesamten groben Gesteinskörnung in der Expositionsklasse XC4 eine Erhöhung der Mindestfestigkeitsklasse oder eine Absenkung des Wasserzementwerts erforderlich machen würde.
Bei der Prüfung des Frost- und Frost-Tausalz-Widerstands zeigten alle untersuchten R-Betone sehr gute Ergebnisse.

2.2.3 Bemessung von R-Beton

Die durchgeführten Standardversuchsreihen zur Prüfung der Druck- und Zugfestigkeiten haben gezeigt, dass alle Variationskoeffizienten unter 15% (bzw. unter 20% bei der Biegezugfestigkeit) liegen und dass keine Anpassung der Teilsicherheitsbeiwerte erforderlich ist.
Die Umrechungsfaktoren für die Beziehung zwischen den Würfeldruckfestigkeiten für Normalbeton bei unterschiedlichen Lagerungen (trocken – nass) gelten in gleicher Form auch für R-Beton.
Ebenfalls konnte ermittelt werden, dass die Umrechnungsbeziehung zwischen Würfeldruckfestigkeit und Zylinderfestigkeit für Normalbeton auch für R-Betone zutreffend ist.
Die analytische Grundbeziehung zur Ableitung des E-Moduls aus der Zylinderdruckfestigkeit erfordert die Einführung von η-Faktoren, ebenso die analytische Grundbeziehung zur Ableitung der zentrischen Zugfestigkeit aus der Zylinderdruckfestigkeit.

2.2.4 Bewertung der Alkaliempfindlichkeit von rezyklierter Gesteinskörnung

Bei Gesteinskörnungen für Beton nach EN 206-1 und DIN 1045-2 ist die Alkaliempfindlichkeitsklasse anzugeben. Der Betonhersteller kann dann bei Bedarf vorbeugende Maßnahmen anwenden, um Schäden infolge einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) zu vermeiden. Bis zur Ausgabe 2010 der DAfStb-Richtlinie *Beton mit rezyklierten Gesteinskörnungen* [1] waren bei rezyklierten Gesteinskörnungen, die nicht eindeutig einer unbedenklichen Alkaliempfindlichkeitsklasse zugeordnet werden konnten, Maßnahmen für E III-O-Gesteinskörnungen anzuwenden (siehe hierzu [5]). Seit 2007 (nach Alkali-Richtlinie) bzw. 2010 (gemäß [1]) sind die rezyklierten Gesteinskörnungen in diesem Fall in die Alkaliempfindlichkeitsklasse E III-S einzustufen. Dadurch änderten sich die Anforderungen an die vorbeugenden Maßnahmen. Im Teilvorhaben 5 wurde diese Änderung durch AKR-Performance-Prüfungen an Betonen überprüft. Hierzu wurden mit rezyklierten Gesteinskörnungen ungünstig zusammengesetzte Betone hergestellt. Ungünstig bedeutet, dass die Voraussetzung für eine schädigende AKR durch alkaliempfindliche Gesteinskörnungen im Ausgangsbeton und einen hohen Alkaligehalt des Zements gegeben sind.

Abb.5: Zukünftige Einstufung rezyklierter Gesteinskörnung in Alkaliempfindlichkeitsklassen entsprechend dem Ort der Verwendung [Quelle: VDZ]

Die Ergebnisse zeigen, dass bei rezyklierten Gesteinskörnungen die aktuellen (E III-S)-Maßnahmen nicht in allen Fällen ausreichend sind. Auf Grundlage der Ergebnisse passte der DAfStb die Einstufung rezyklierter Gesteinskörnungen durch eine Berichtigung zur DAfStb-Richtlinie *Beton mit rezyklierten Gesteinskörnungen* [1] an. Die Einstufung in E III-S oder E III-O erfolgt nun in Abhängigkeit vom Ort der Verwendung (Abbildung 5).

2.5 Praxistests

Um die Projektergebnisse in die Praxis zu überführen und wichtige Erfahrungen im Umgang mit dem Werkstoff in der Anwendung zu gewinnen, wurde auf dem Campus der Technischen Universität Kaiserslautern ein Großdemonstrator („Small House III“, Abbildung 6) aus R-Beton errichtet und umfangreichen wissenschaftlichen Begleitprüfungen unterzogen. Ziel war es, die labortechnisch entwickelten Betonzusammensetzungen auf Praxistauglichkeit zu prüfen.
Nach zweimonatiger Bauzeit konnten die Rohbauarbeiten am deutschlandweit ersten Gebäude, bei dem in ausnahmslos allen Bauteilen Beton mit rezyklierter Gesteinskörnung zum Einsatz kam, abgeschlossen werden.

Abb.6: Small House III (links fertiger Rohbau, rechts Simulation)

Alle Bauteile des Demonstrators, von den Streifenfundamenten über die Bodenplatte, die Wände und den wandartigen Träger bis hin zu den Halbfertigteilen (Filigrandecken) plus Ortbetonergänzung, wurden unter Verwendung von rezyklierter Gesteinskörnung hergestellt.
In allen vertikalen Bauteilen wurde die grobe Gesteinskörnung > 2 mm vollständig durch rezyklierte Gesteinskörnung der Typen 1 und 2, in den Decken 35 Vol.-% der gesamten Gesteinskörnung durch rezyklierte Gesteinskörnung Typ 1 2/16 mm ersetzt. Variiert wurden neben dem Anteil der Gesteinskörnung die Konsistenz des Betons (Konsistenzklasse F4 bis F6) und die Betonfestigkeitsklasse (C30/37 und C35/45). Der Betoneinbau erfolgte mittels Kübel sowie Betonpumpe. Insgesamt wurden im Demonstrator 85 m³ R-Beton eingesetzt.
Die Filigrandecken wurden im Werk Penig der Heidelberger Betonelemente GmbH & Co. KG hergestellt und von dort ausgeliefert. Der gesamte Transportbeton kam von der Trapobet Transportbeton GmbH Kaiserslautern KG.
Begleitet wurden die acht Betonagen von einem umfangreichen Prüfprogramm (Frisch- und Festbetonprüfungen) im Labor und auf der Baustelle, das gemeinsam von den Laboren der Abteilung Engineering und Innovation der Heidelberg Cement AG Leimen, der Trapobet Transportbeton Kaiserslautern und der Technischen Universität Kaiserslautern Fachgebiet Werkstoffe im Bauwesen durchgeführt wurde.

3. Zusammenfassung

4.

Die Ergebnisse des BMBF-Verbundforschungsprojekts R-Beton zeigen, dass es technisch möglich ist den Anwendungsbereich rezyklierter Gesteinskörnungen gegenüber dem Status Quo der Regelwerke in Deutschland zu erweitern. Die gesamten Ergebnisse aller Teilvorhaben werden nun im Zuge des Schlussberichtes zusammenfassend ausgewertet und betrachtet, um Empfehlungen für eine Überarbeitung der Regelwerke vor dem Hintergrund des ganzheitlichen Projektansatzes aussprechen zu können.

Literatur

[1] *DAfStb-Richtlinie Beton nach DIN EN 206-1 und DIN 1045-2 Beton nach DIN EN 206-1 und DIN 1045-2 mit rezyklierten Gesteinskörnungen nach DIN EN 12620* (2010-09).

[2] Scheidt, J., Breit, W.: *Status Quo beim Einsatz rezyklierter Gesteinskörnungen in der Betonherstellung*. In: beton 68 (2018), S. 14-19.

[3] HeidelbergCement AG (Hg.): *R-Beton – Ressourcenschonender Beton – Werkstoff der nächsten Generation* [Homepage]. http://www.r-beton.de.

[4] Platzek, W.: *Auswertung zur Schwankungsbreite der Kornrohdichten in den 55 Steinbrüchen der Basalt-Actien-Gesellschaft 2010-2015*. Interne Studie zur Qualitätssicherung an Asphaltmischgut.

[5] Borchers, I., Müller, C., Seidel, Maik: *Einstufung nach AKR-Richtlinie - ein Hemmnis?* In: beton 67 (2017), S. 331-332.

Ansprechpartner:

Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Breit wolfgang.breit@bauing.uni-kl.de
Dipl.-Ing. Julia Scheidt julia.scheidt@bauing.uni-kl.de

Technische Universität Kaiserslautern

Dipl.-Ing. Raymund Böing raymund.boeing@heidelbergcement.com

HeidelbergCement AG

Autoren/ Authors: Severins, K.; Müller, Ch.

R-Beton - Ressourcen schonender Beton (Teil 2) Verwendung von Brechsanden in der Zementherstellung

1. Einleitung / Introduction

Das Verbundforschungsvorhaben „Ressourcen schonender Beton - Werkstoff der nächsten Generation“ - kurz: „R-Beton“ - befasst sich mit der Aufbereitung und Anwendung rezyklierter Gesteinskörnung (RC-Gesteinskörnung). Das Projekt umfasst die gesamte Wertschöpfungskette und greift alle Aspekte auf, die für eine breite Verwendung des Werkstoffs R-Beton notwendig erscheinen. Die VDZ gGmbH war mit drei Themengebieten in einem Teilvorhaben eingebunden. Ziel war es unter anderem, Leitlinien für die Verwendung von Brechsanden (feine RC-Gesteinskörnung) bei der Herstellung von Zement – im Rahmen des Projektes „R-Zement“ genannt – zu erarbeiten.

Das Projekt „R-Beton" (FKZ 13N13125) wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen der Förderbekanntmachung „Neue Werkstoffe für urbane Infrastrukturen – HighTechMatBau“ gefördert.

2. Hintergrund und Ziele / Background and aims

Feine rezyklierte Gesteinskörnungen, sog. Brechsande, sind derzeit gemäß der RC-Richtlinie des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (DAfStb) in Konstruktionsbetonen nicht einetzbar. Im Hinblick auf alternative Verwertungswege wurde die Verwendung als Zementbestandteil untersucht. Die Brechsande sind aber ebenfalls nicht als Hauptbestandteil gemäß DIN EN 197-1, Abschnitt 5.2, definiert. Zemente unter Verwendung von Brechsand als Hauptbestandteil bedürfen einer Zulassung. Im Hinblick auf die Umweltverträglichkeit dürften in diesem Fall zunächst die in DIN 4226-101:2017-08 angegebenen Höchstwerte der Eluat- und Feststoffparameter relevant werden. Die in DIN EN 196-1 bzw. DIN EN 197-1 geforderten Zementeigenschaften müssten ebenso nachgewiesen werden wie die dauerhaftigkeitsrelevanten Betoneigenschaften. Insofern müssten die in Deutschland (Zulassungsverfahren des Deutschen Instituts für Bautechnik, DIBt) geforderten dauerhaftigkeitsrelevanten Parameter (Verfahren und Kriterien) erfüllt werden, die ebenfalls Eingang gefunden haben in das Europäische Bewertungsdokument EAD 150001-00-0301 sowie in die Verfahrensgrundsätze CEN TR 16563 Anhang B.

3. Vorgehensweise / Approach

Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen werden entweder durch gemeinsames Mahlen oder durch getrenntes Mahlen und anschließendes Mischen der Haupt- und Nebenbestandteile sowie des Erstarrungsreglers hergestellt. Die wesentliche Grundla-

ge der in diesem Projekt hergestellten R-Zemente (Laborzemente) bildeten zwei Portlandzemente CEM I der Festigkeitsklassen 42,5 R und 52,5 R. Die im R-Zement verwendeten Brechsande unterschieden sich in ihrer Zusammensetzung (Herkunft), der Körnung und dem Aufbereitungsverfahren. Zur Anwendung kamen Brechsande aus der Aufbereitung von

- Bahnschwellen (Brechsand RC 04 T / gemahlen CTG),
- Gleisschotter (Brechsand RU 04 T / gemahlen UTG),
- Betonbruch (Brechsand B 04 T / gemahlen BTG),
- Mauerwerksbruch (Brechsand M 04 T / gemahlen MTG)
- Ziegelbruch (Brechsand Z 04 T / gemahlen ZTG)

der Scherer & Kohl GmbH & Co. KG. Die Brechsande wurden nach Anlieferung getrocknet und in einer diskontinuierlich arbeitenden Laborkugelmühle auf eine Feinheit von ca. 4000 cm²/g (Blaine) gemahlen. Schließlich wurden die Portlandzemente im Labor mit dem mehlfeinen Brechsand zu R-Zement gemischt. In den labortechnisch hergestellten R-Zementen wurden Anteile von 10 M.-% bzw. 30 M.-% Brechsand eingestellt.

Darüber hinaus wurden Betriebsversuche zur Herstellung von R-Zement durch gemeinsames Mahlen in einem Zementwerk durchgeführt. In den großtechnisch hergestellten R-Zementen wurden Anteile von 8 bzw. 15 M.-% Brechsand eingestellt.

Unter Verwendung der labortechnisch bzw. großtechnisch hergestellten R-Zemente wurden die Zementnormeigenschaften sowie dauerhaftigkeitsrelevante Betoneigenschaften untersucht.

4. Ergebnisse / Results

Die in den Labor- und Betriebsversuchen verwendeten Brechsande erfüllten die umweltanalytischen Anforderungen der DIN 4226-101. Die Höchstwerte der Eluat- und Feststoffparameter wurden einhalten.

Je nach stofflicher bzw. granulometrischer Zusammensetzung entsprachen die R-Zemente den Festigkeitsklassen 42,5 N bis 52,5 R gemäß DIN EN 197-1.

Auf Basis ausgewählter R-Zemente wurden Betone hergestellt und geprüft. Die Betone hatten folgende Zusammensetzungen:
- B1: Zementgehalt (z) = 300 kg/m³, Wasserzementwert (w/z) = 0,60
- B2: Zementgehalt (z) = 320 kg/m², Wasserzementwert (w/z) = 0,50.

Die Prüfungen zur Bestimmung des Frostwiderstandes wurden nach dem Würfelverfahren Methode (FT_{cube} gemäß Verfahren lfd. Nr. 17 EAD 150001-00-0301) an den Betonen B1 durchgeführt. Die Prüfung der Betone erfolgte bis zu 100 Frost-Tau-Wechseln (FTW) mit einem Wechsel pro Tag. **Abbildung 1** ist zu entnehmen, dass bei

Anwendung von Laborzementen mit bis zu 30 M.-% Brechsand in Kombination mit CEM I 42,5 R der in den Zulassungsprüfungen des DIBt verwendete Grenzwert für Abwitterungen von 10 M.-% nach 100 Frost-Tau-Wechseln eingehalten wurde.

Abb. 1: Abwitterungen der Betone B 1 unter Verwendung der Labor- und Werkzemente im Würfelverfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel, Betone mit z = 300 kg/m³, w/z = 0,60

Unter Verwendung der R-Zemente mit 30 M.-% Brechsand in Kombination mit CEM I 52,5 R bzw. der R-Zemente mit 10 M.-% Brechsand in Kombination mit CEM I 42,5 R wurden Betone B2 zur Untersuchung der inneren Gefügeschädigung (relativer dynamischer E-Modul) im CIF-Test hergestellt (Capillary suction, Internal damage and Freeze-thaw test, Methode FT_{CF} gemäß Verfahren lfd. Nr. 17 EAD 150001-00-0301). Die Probekörper wurden gemäß dem Technischen Bericht CEN/TR 15177 hergestellt und untersucht. Die Prüfungen wurden über 56 Frost-Tau-Wechsel durchgeführt. **Abbildung 2** zeigt am Beispiel der R-Zemente mit 30 M.-% Brechsand in Kombination mit CEM I 52,5 R den Verlauf des relativen dynamischen E-Moduls der Betone in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel. Daraus geht hervor, dass drei von fünf Betonen das Beurteilungskriterium für den CIF-Test nach Merkblatt „Frostprüfung von Beton“ der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) eingehalten haben und nach 28 Frost-Tau-Wechseln einen relativen dynamischen E-Modul von > 75 % erzielten. Die Betone, die mit dem R-Zement Z 30 UTG (Gleisschotter) bzw. Z 30 ZTG (Dachziegel) hergestellt wurden, hielten das genannte Beurteilungskriterium nicht ein.

Abb. 2: Relativer dynamischer E-Modul der Betone B 2 unter Verwendung der Laborzemente im CIF-Test in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel, Betone mit z = 320 kg/m³, w/z = 0,50

Der Widerstand der Betone B2 gegenüber eindringenden Chloriden wurde mit Hilfe des Migrationstests nach BAW-Merkblatt bzw. Methode D_{mig} gemäß Verfahren lfd. Nr. 16 EAD 150001-00-0301untersucht. Die Prüfkörper wurden bis zum Prüfalter von 35 bzw. 98 Tagen wassergelagert. Der Chloridmigrationskoeffizient der Betone wurde beispielsweise unter Verwendung der R-Zemente mit 30 M.-% bzw. mit 10 M.-% Brechsand in Kombination mit CEM I 42,5 R ermittelt. Einige Untersuchungsergebnisse sind in **Abbildung 3** dargestellt. Wurde der Brechsandanteil der im Beton B2 verwendeten R-Zemente auf 10 M.-% eingestellt, erreichten die Migrationskoeffizienten im Prüfalter von 35 Tagen Werte unterhalb des Zulassungskriteriums des DIBt ($D_{mig} \leq 25 \cdot 10^{-12}$ m^2 / s). Auch die Betone mit den Werkzementen RZ 1 und RZ 2 haben dieses Kriterium erfüllt. Die Anforderungen an den Chlorideindringwiderstand für Anwendungen im Wasserbau ($\leq 10 \cdot 10^{-12}$ m/s² für XS1-2, XD1-2 bzw. $\leq 5 \cdot 10^{-12}$ m/s² für XS3, XD3) wurden nicht erreicht.

Abb. 3: Chloridmigrationskoeffizienten der Betone B2 unter Verwendung der Labor- und Werkzemente im Prüfalter von 35 und 98 Tagen,
Betone mit z = 320 kg/m^3, w/z = 0,50

Zur Beurteilung des Carbonatisierungswiderstandes wurden unter Verwendung von R-Zementen mit 10 M.-% Brechsand Feinbetone mit einem Wasserzementwert von w/z = 0,50 hergestellt und anschließend 7 Tage bzw. 28 Tage unter Wasser vorgelagert. Die Feinbetone wurden gemäß des Europäischen Bewertungsdokuments EAD 150001-00-0301, Verfahren lfd. Nr. 15, Methode C_{dcr} untersucht. Zur Einordnung der Ergebnisse wurden die Carbonatisierungtiefen in Abhängigkeit von der Druckfestigkeit der Feinbetone aufgetragen und mit dem DIBt-Bewertungshintergrund vergleichen. Wie aus **Abbildung 4** hervorgeht, lagen die Ergebnisse der hier untersuchten R-Zemente im Alter von 169 Tagen (Vorlagerung 28d) innerhalb des zulässigen Wertebereiches für den Carbonatisierungswiderstand von Feinbeton.

Betrachtet man alle im Projekt mit R-Zementen erzielten Ergebnisse, so könnten Zemente mit bis zu 30 % Brechsand mindestens in Innenbauteilbetonen eingesetzt werden. Auch Außenbauteile des Hochbaus erscheinen möglich. Voraussetzung wäre ein kontinuierlicher, gleichmäßiger Stoffstrom von entsprechender Qualität zwischen Aufbereiter und Zementwerk und die notwendigen bauordnungsrechtlichen Nachweise.

Abb. 4: Carbonatisierungstiefe an Feinbetonen unter Verwendung der Labor- und Werkzemente im Prüfalter von 169 Tagen sowie in Abhängigkeit von der Druckfestigkeit der Feinbetonprismen im Prüfalter von 28 Tagen,
Feinbetone mit w/z = 0,50; Vorlagerung 28 Tage (VL 28d)

Literatur / References

[1] Severins, K.; Müller, C.: Brechsand als Hauptbestandteil im Zement. Beton 9/2017, S. 323-326.

[2] https://www.r-beton.de/

[3] https://www.vdz-online.de/forschung/aktuelle-projekte/rc-gesteinskoernung/

Ansprechpartner / Author

Dipl.-Ing. Katrin Severins katrin.severins@vdz-online.de
Dr.-Ing. Christoph Müller christoph.mueller@vdz-online.de
VDZ gGmbH
Betontechnik
Tannenstraße 2
40476 Düsseldorf

Knappe, F., Reiners, J., Vollpracht, A.

Ganzheitliche Bewertung von R-Beton – Ökobilanzen, Lebenszyklusbetrachtung, Umwelt

1. Einleitung

In den letzten drei Jahren wurden im Rahmen eines BMBF-Verbundprojekts vielfältige Untersuchungen zu ressourcenschonendem Beton mit rezyklierten Gesteinskörnungen durchgeführt, um die bestehenden Vorbehalte gegen diesen Verwertungsweg auszuräumen, die heute zulässigen Anwendungsbereiche zu erweitern und die Anwendung in Deutschland insgesamt zu befördern. Das Gesamtprojekt ist in [1] beschrieben. Die Ergebnisse zeigen, dass deutlich höhere Anteile an RC-Gesteinskörnung und tlw. auch andere Kornabstufungen in Betonrezepturen eingesetzt werden können, ohne dass die geforderten Betoneigenschaften gefährdet würden. Brechsande könnten zudem auch als Hauptbestandteil von Zement genutzt werden und somit helfen, den Klinker-Anteil in den Rezepturen zu reduzieren.

Dabei lautet allerdings eine wesentliche Frage, der sich verschiedene Teilprojekte im Verbundprojekt widmen: Ist eine solche Verwertung aus ökologischer Sicht sinnvoll?

Diese Frage stellt sich aus verschiedenen Blickrichtungen. Sie muss sowohl für einen Zement- oder Betonhersteller gestellt und beantwortet werden als auch für einen Bauschuttrecycler und damit Hersteller der RC-Gesteinskörnung. Die Frage stellt sich aber auch für einen Bauherren und letztendlich auch aus volkswirtschaftlicher bzw. ressourcenpolitischer Sicht. Dabei ist auch die Umweltverträglichkeit der hergestellten R-Betone ein Aspekt.

2. Die Herstellung der RC-Gesteinskörnung aus ressourcenpolitischer Sicht

Werden mit der Herstellung von RC-Gesteinskörnungen für den Transportbeton tatsächlich primäre Rohstoffe geschont oder handelt es sich um ein Nullsummenspiel, da es zu einer Verlagerung der Gesteinskörnungsmassen aus dem Einsatz im Erdbau und Straßen- und Wegebau in Richtung Transportbetonindustrie kommt? Höhere Substitutionserfolge im Hochbau würden mit niedrigeren Quoten in den klassischen Einsatzbereichen erkauft. Wird zudem für die Herstellung einer RC-Gesteinskörnung für Beton aus dem Recyclingmassenstrom nicht nur das hochwertige Altbetongranulat entnommen, so dass der Absatz aller übrigen RC-Bauprodukte wegen fehlender technischer Eignung gefährdet ist?

Um diese zentralen und klassischen Vorbehalte aufgreifen und beantworten zu können, muss man sich zunächst die potenzielle Rohstoffversorgung und damit das Aufkommen an mineralischen Bauabfällen und deren derzeitige Entsorgung vor Augen führen. Nach dem Kreislaufwirtschaftsträger Bau [2] gelangten im Jahre 2014 aus der Gesamtmasse an Boden und Steinen (Boden, Bodengemische, Straßenoberbau, Gleisschotter, Baggergut) und Bauschutt (Beton, Mauerwerk, Fliesen / Ziegel / Keramik, Gemische) 54,6 Mio. Tonnen in ein Recycling, 98,2 Mio. Tonnen wurden im Deponiebau oder im Rahmen von Rekultivierungsmaßnamen eingesetzt und 20,3 Mio. Tonnen auf Deponien beseitigt. Im Wirtschaftskreislauf konnten damit nur 27 % der Massen gehalten werden. Alle übrigen Massen gelangten in Entsorgungswege, ohne dass damit Substitutionserfolge und damit eine Schonung natürlicher Gesteinskörnungen verbunden gewesen

wäre. Bezieht man die Recyclingquote nur auf den Bauschutt lag diese rechnerisch bei knapp 78 %.

Bei einer Gesamtnachfrage nach mineralischen Rohstoffen in der Bauwirtschaft von knapp 550 Mio. Tonnen, ließen sich rechnerisch etwa 30 % über mineralische Bauabfälle als sekundäre Rohstoffe abdecken. Faktisch sind es derzeit aber nur etwa 10 %. Aus ressourcenpolitischer Sicht eine mehr als unbefriedigende Situation. Die Erschließung weiterer Verwertungsoptionen für sekundäre Rohstoffe ist dringend geboten.

Abb.1: Strategie zur Steigerung der Recyclingquoten (eigene Darstellung ifeu-Institut)

Wie Abb. 1 zeigt, gelangen heute nahezu keine Massenströme aus dem Hochbau in den Hochbau zurück. Die Verwertung erfolgt im Straßen- und Wegebau oder im Erdbau. Gerade die im Erdbau anfallenden Massen werden weit überwiegend abgelagert und aus dem Kreislauf entfernt. Die Recyclingquoten lassen sich deutlich erhöhen, wenn es gelingt, die in den einzelnen Sektoren anfallenden Massen vor allem dort wieder in den Kreislauf zurückzuführen. Dies würde dazu führen, dass Erdbaumassen in Erdbaumaßnahmen genutzt werden könnten und Bauschutt aus dem Hochbau vor allem in den Hochbau zurückgeführt werden könnte. Dies gelingt derzeit quasi ausschließlich über den Baustoff R-Beton, indem die rezyklierten Gesteinskörnungen als Zuschlag in der Betonproduktion eingesetzt werden.

Aber sind die anfallenden Bauschuttmassen tatsächlich für die Herstellung dieser RC-Gesteinskörnung geeignet? Nach der DIN 4226-101 kann aktuell auch eine Gesteinskörnung Typ 2 mit bis zu 30 % Gesteinskörnung aus gebrochenem Mauerwerk (Ziegel, Kalksandstein) im Beton eingesetzt werden. Wie die Ergebnisse des Verbundprojektes R-Beton eindrücklich belegen, lassen sich die Mauerwerksanteile noch deutlich erhöhen, ohne dass Abstriche in den Betonqualitäten zu befürchten wären. Doch wie sieht die typische Zusammensetzung des Bauschutts aus, der bei einem Recycler angeliefert wird? Nach [3] bestand der Bauschutt im Jahre 2014 unter anderem aus 20,46 Mio. Tonnen Beton, 3,9 Mio. Tonnen Ziegel und 16,89 Mio. Tonnen Gemischen (Abfallschlüssel 170107). Monofraktionen werden in der Praxis den Abfallschlüsseln zugeordnet, wenn es sich tatsächlich um reine Fraktionen handelt. Gespräche mit Anlagenbetreibern [4] zeigten, dass die Zuordnung im Detail nicht verbindlich geregelt ist. In der Praxis gilt eine Anlieferung aus Beton dann nicht mehr als reiner Beton, wenn der Mauerwerksanteil nach Augenschein bei mindestens 10 % liegt. Im Umkehrschluss bedeutet das, dass in den Gemischen 170107 wahrscheinlich große Anteile Altbeton enthalten sind. Das Mischungsverhältnis ≥ 70 % Altbeton bzw. ≤ 30% Mauerwerk, das für die Betonindustrie nach Typ 2 geliefert werden kann, ist rechnerisch dann schon im Input der Bauschuttrecyclinganlage gegeben, wenn die Abfallfraktion 170107 aus etwa knapp 50 % Altbeton besteht. Auch in Straßenbaustoffen dürfen nach TL Gestein [5] bis zu 30 % Mauerwerk enthalten sein. Gelingt es, wie im Verbundprojekt R-Beton aufgezeigt, auch die Brechsande in Beton- oder Zementrezepturen einzusetzen, ist die Herstellung dieser Gesteinskörnung für den Bauschuttrecycler interessant und aus ressour-

cenpolitischer Sicht sinnvoll.

Die Herstellung einer RC-Gesteinskörnung insbesondere des Typs 2 ist daher auch aus ressourcenpolitischer Sicht sehr sinnvoll.

3. Die Herstellung einer RC-Gesteinskörnung aus Sicht eines Bauschuttrecyclers

Der Aufwand der Aufbereitung der anfallenden mineralischen Abfallmassen ist dem Nutzen gegenüberzustellen, der aus dem Einsatz der dabei produzierten sekundären Rohstoffe erzielt werden kann. Diese substituieren natürliche Gesteinskörnungen, die ansonsten mit ebenfalls ökologischen Lasten gewonnen und hergestellt werden müssten. Diese Abwägung und Bewertung erfolgte im Zuge einer Ökobilanzierung. Die unterschiedlichen Aufbereitungsoptionen wurden dem diesbezüglichen Status Quo für alle mineralischen Bauabfälle gegenübergestellt, die grundsätzlich für die Herstellung einer Gesteinskörnung für die Betonindustrie geeignet sein können. Wichtig war hier die Abbildung der Rohstoffbeanspruchung über den mineralischen kumulierten Rohstoffaufwand (KRA mineralisch) und des Eingriffs in den Natur- und Landschaftshaushalt über die Flächenbelegung für Abbauflächen.

Exemplarisch beleuchtet werden hier die Stoffströme Betonbruch und gemischter Bauschutt. Der bisherige Status Quo beim Bauschuttaufbereiter mit dem Einsatzfeld Straßen- und Wegebau für die Outputströme, wodurch Primärgestein substituiert und gutgeschrieben wird, wurde in einem Praxisversuch ermittelt (**Szenario Status Quo - SQ**). Durch eine zusätzliche Klassierung und einen Windsichter lässt sich die Zielfraktion 2/16 mm erzeugen, die als Gesteinskörnung bei der Produktion von R-Beton verwendet werden kann (**Szenario S2**). Je nach Region wird dadurch Primärkies oder Edelsplitt ersetzt. Zusätzlich entsteht eine Fraktion 0/2 mm (Brechsand), die entweder Primärsand oder auch Zementklinker in R-Zement substituieren kann, wenn der verbleibende Klinkeranteil feiner aufgemahlen wird. (**Szenario S2 BS**). Für Betonbruch wurde ein weiteres **Szenario S3** berechnet, in welchem nochmals gebrochen wird, um eine höhere Ausbeute der Zielkorngröße 2/16 mm zu erreichen. Im **Szenario S4** wird anstatt Primärkies Edelsplitt ersetzt.

Die Ergebnisse für den Treibhauseffekt sind in Abb.2 sektoral nach Prozessschritten dargestellt (Lasten über-, Gutschriften unterhalb der x-Achse, daneben Netto-Werte aus Lasten und Gutschriften), links für Betonbruch. Mit den zur Herstellung einer Gesteinskörnung für die Betonindustrie notwendigen zusätzlichen Aufbereitungsschritten steigen die Lasten für die Herstellung, merklich jedoch erst mit Szenario 3 mit dem zusätzlichen Brechvorgang. Die Gutschriften für das produzierte Sekundärmaterial bleiben jedoch ähnlich, da der Absatz in den Straßen- und Wegebau mit ähnlichen Substitutionserfolgen verbunden ist. Die spezifische Gutschrift von Edelsplitt ist etwas höher (Szenario 4). Es ergeben sich in Summe leichte Nettolasten, die mit dem zusätzlichen Aufwand in Szenario 3 entsprechend steigen. Für die Aufbereitung des Bauschutts fallen die Lasten im Treibhauseffekt ähnlich aus wie beim Betonbruch, die Gutschriften hingegen aufgrund der größeren Vorsiebmenge etwas geringer.

Gelingt es, Brechsande in der Zementproduktion als Klinkersubstitut zu nutzen (Szenario S2 BS), sind damit deutliche ökologische Vorteile verbunden. Zwar liegen die mit der Herstellung verbundenen Lasten deutlich höher (Balken abgeschnitten), da das mit dem Einsatz des Brechsandes notwendig werdende feinere Aufmahlen des verbleibenden Klinkers mehr Strom erfordert (bei Brechsand aus Bauschutt aufgrund besserer Eigenschaften weniger). Jedoch wird dies bei weitem übertroffen durch die mit der Substitution von Klinker verbundene Gutschrift, die zwei Größenordnungen über den üblichen Gutschriften liegt, weil die Herstellung von Klinker mit hohen Umweltlasten aus

der CO_2-Freisetzung aus dem Kalkstein sowie der Energiebereitstellung für das Brennen verbunden ist.

Abb.2: Aufbereitung von Betonbruch (links) und Bauschutt (rechts) mit unterschiedlichen Verwertungsstrategien

Die Normierung der Netto-Werte der Wirkungskategorien für die Aufbereitung des jährlichen Bauschuttaufkommens auf die entsprechend über die gesamte Volkswirtschaft in Deutschland verursachten jeweiligen Lasten (Einwohnerdurchschnittswerte EDW) zeigt die große quantitative Bedeutung der Einsparung mineralischer Ressourcen im KRA mineralisch. Demgegenüber fallen die Ergebnisse in den anderen Wirkungskategorien und auch die jeweiligen Unterschiede zwischen den Szenarien geringer aus (Abb. 3). Eine Ausnahme ist die Option der Substitution von Klinker durch Brechsand in den Szenarien 2 BS.

Abb.3: Ökobilanzergebnisse für die Aufbereitung von Betonbruch (links Szenarien SQ bis S4) und Bauschutt (rechts SQ bis S2 BS)) für unterschiedliche Verwertungsstrategien, ausgedrückt in Einwohnerdurchschnittswerten (EDW)

Für einen Bauschuttaufbereiter ist die Herstellung einer Gesteinskörnung für die Betonindustrie aus ökologischer Sicht sehr sinnvoll, wenn auch die anfallenden Brechsande v.a. in der Zementproduktion als Klinkersubstitut eingesetzt werden.

4. Herstellung von R-Zement und R-Beton aus Sicht von Beton- und Zementwerken im Vergleich zur Herstellung konventioneller Produkte

Bei der Bewertung des Einflusses der Verwendung von Betonbrechsand auf die Ökobilanz der **Zement**herstellung sind insbesondere die Umweltwirkungen, die mit der Aufbereitung des Altbetons verbunden sind (Brechen, Sieben, etc.), und der Einfluss des Ersatzes von Portlandzementklinker durch das gemahlene RC-Feinmaterial zu berücksichtigen. Als Grundlage der Ökobilanzierung der Zementherstellung dienten umweltrelevante Produktionsdaten deutscher Zementwerke, die zuletzt im Jahr 2017 vom VDZ für die Ökobilanzierung der Herstellung eines durchschnittlichen in Deutschland produzierten Zements erfasst wurden. Die Ökobilanz des „Durchschnittszements“ wurde in einer so genannten Umweltproduktdeklaration veröffentlicht [6].

Weiterhin wird die Frage beantwortet, welchen Einfluss der Einsatz von RC-Gesteinskörnung auf die Ökobilanz der Herstellung von **Beton** haben kann. Im Jahr 2018 wurden vom VDZ aktualisierte Ökobilanzen für Betone sechs verschiedener Festigkeitsklassen erarbeitet. Im Zuge dieser Ökobilanzierung von den Transportbeton- und Betonfertigteilverbänden BTB e.V. und FDB e.V. erfasste Daten wurden als Grundlage für den Vergleich zwischen den Umweltwirkungen von Betonen mit natürlicher Gesteinskörnung und Betonen mit rezyklierter Gesteinskörnung herangezogen. Es wurden die Umweltwirkungen quantifiziert, die bei der Betonherstellung mit

- der Gewinnung natürlicher Gesteinskörnung,
- der Aufbereitung von mineralischen Abfällen sowie mit
- den Transporten von natürlicher und rezyklierter Gesteinskörnung

verbunden sind. Auf diese Weise wurde festgestellt, unter welchen Voraussetzungen der Einsatz von RC-Gesteinskörnung zur Reduzierung der Umweltwirkungen der Betonherstellung beitragen kann.

Die erarbeiteten Ökobilanzen nach EN 15804 [7] basieren auf Daten zur Betonaufbereitung im Status Quo beim Bauschuttaufbereiter. Demnach sind die Umweltwirkungen der Aufbereitung von Betonabbruchmaterial geringer sind als typische Umweltwirkungen der Deponierung von Bauschutt. Dies gilt unabhängig davon, ob das aufbereitete Material im Straßenunterbau verwendet wird (beispielhafte Umweltwirkungen in Tab. 1) oder weitere Aufbereitungsschritte erfolgen und das aufbereitete Material als Brechsand bei der Zementherstellung oder als rezyklierte Gesteinskörnung im Beton Einsatz findet. Die Umweltwirkungen der weiteren Aufbereitungsschritte sind gemäß [7] in der Ökobilanz des Betons zu deklarieren.

Tab. 1: Ausgewählte, in der Ökobilanz des „Altbetons“ zu deklarierende Umweltwirkungen der Aufbereitung und Deponierung von Betonabbruchmaterial

Parameter	Einheit	Aufbereitung pro 1000 kg Betonabbruchmaterial (Modul C3 gem. [7])	Deponierung pro 1000 kg Betonabbruchmaterial *1) (Modul C4 gem. [7])
Treibhauspotenzial, GWP	kg CO_2 – Äq.	1,9	16,1
Versauerungspotenzial von Wasser und Boden, AP	kg SO_2 – Äq.	4,92E-3	9,54E-2
Gesamteinsatz nicht erneuerbarer Primärenergie, PE_{nern}	MJ, unterer Heizwert	24,9	216

*1) gem. GaBi-Datensatz „DE Bauschutt auf Deponie ts 1.1.2017“ (Inertabfalldeponie mit Oberflächen und Grundabdichtung, Deponierung 100 Jahre)

Aus ökologischer Sicht ist also eine Aufbereitung und Wiederverwertung von

Betonabbruch gegenüber der Deponierung zu bevorzugen.

Bei der **Zement**herstellung lassen sich über einen Ersatz von Portlandzementklinker durch gemahlenen Beton- oder Mauerwerksbrechsand bei den Werten der meisten nach EN 15804 zu betrachtenden Indikatoren der Wirkungsbilanz (Treibhauspotenzial, Ozonabbaupotenzial, Versauerungspotenzial, Eutrophierungspotenzial, Troposphärisches Ozonbildungspotenzial) deutliche Verringerungen erzielen. Wie sich in den Versuchen im VDZ zeigte, war jedoch beim „R-Zement" der verbleibende Portlandzementklinker feiner aufzumahlen, um vergleichbare technische Eigenschaften gewährleisten zu können. Aufgrund der zusätzlich erforderlichen Mahlenergie kann der Primärenergiebedarf der Herstellung von „R-Zement" daher höher liegen als der Primärenergiebedarf der Herstellung von Portlandzement ohne Brechsandanteil (Tab. 2).

Tab. 2: Ausgewählte Umweltwirkungen der Herstellung von Portlandzement sowie Auswirkungen des Ersatzes von 10% Portlandzementklinker durch Mauerwerk- oder Betonbrechsand

Parameter	**Einheit**	**Herstellung Portlandzement CEM I [je t Zement]**	**Einsparung von 10 % Klinker [je t Zement]**	**zusätzliche Mahlenergie für 90 % nicht ersetzten Klinker (bei Verwendung von Mauerwerksbrechsand) [je t Zement]**	**Zusätzliche Mahlenergie für 90 % nicht ersetzten Klinker (bei Verwendung von Betonbrechsand) [je t Zement]**	**Betonbrechsand: vom Zementhersteller zu deklarierende Aufbereitungsprozesse (abh. vom Aufbereitungsszenario) [je t Z.]**
Treibhauspotenzial, GWP	kg CO_2 – Äq.	696 *1)	-66 *2)	10	20	0,04…0,6
Versauerungspot., AP	kg SO_2 – Äq.	0,874	-8,15E-2	1,49E-2	2,98E-2	6,14E-5 …1,28E-3
Ges.einsatz n. ern. Pri.en., PE_{nern}	MJ, u. Heizwert	2300	-181	127	255	0,5...7,7

*1) Hierin nicht enthalten sind 132 kg CO_2-Äq. aus der Verbrennung von Abfällen bei der Klinkerherstellung.
*2) Hierin nicht enthalten sind -13 kg CO_2-Äq. aus der Verbrennung von Abfällen bei der Klinkerherstellung.

Die Umweltwirkungen der Aufbereitung von Betonabbruchmaterial zu rezyklierter Gesteinskörnung, die in der Ökobilanz der Herstellung von „**R-Beton**" auszuweisen sind, sind geringer als die Umweltlasten der Gewinnung/Aufbereitung natürlicher Gesteinskörnung (s. Tabelle 3).

Tab. 3: Ausgewählte, im Modul A1 nach [7] auszuweisende Umweltwirkungen der Aufbereitung von rezyklierter Gesteinskörnung zur Nutzung im Frischbeton mittels eines Windsichters im Vergleich zur Gewinnung/Herstellung von Kies und Splitt

Parameter	**Einheit**	**Aufbereitung pro 1000 kg rezyklierte GK aus Betonabbruchmaterial**	**Aufbereitung pro 1000 kg rezyklierte GK aus Bauschutt**	**Zum Vergleich: Gewinnung von 1000 kg Kies *1)**	**Zum Vergleich: Herstellung von 1000 kg Splitt *2)**
Treibhauspotenzial, GWP	kg CO_2 – Äq.	0,26	0,42	2,7	15
Versauerungspotenzial, AP	kg SO_2 – Äq.	3,89E-4	6,33E-4	7,64E-3	2,65E-2
Ges.einsatz n. ern. Primärenergie PE_{nern}	MJ, unterer Heizwert	3,3	5,4	35,7	191

*1) Gemäß GaBi-Datensatz „DE Kies 2/32 (EN15804 A1-A3), 1.1.2017"
*2) Gemäß GaBi-Datensatz „DE Kalkstein Splitt (Körnung 2/16) (EN15804 A1-A3), 1.1.2017"

Die Ökobilanz der Betonherstellung kann daher durch den Ersatz von natürlicher Gesteinskörnung durch rezyklierte Gesteinskörnung verbessert werden. Zu beachten ist, dass sich aus dem großen Massenanteil der Gesteinskörnung im Beton je nach Transportentfernung zum Betonwerk ein erheblicher Einfluss der Umweltwirkungen aus dem Transport der Gesteinskörnung ergeben kann. Ob die Verwendung rezyklierter Gesteinskörnung in der Ökobilanz der Betonherstellung zu einer Verminderung der Umweltwirkungen führt, ist daher für jeden Einzelfall zu betrachten und hängt insbesondere vom jeweiligen Verhältnis der Transportentfernungen von natürlicher zu rezyklierter Gesteinskörnung ab.

5. Auswirkungen auf die Umweltverträglichkeit von R-Beton

Neben den Umweltwirkungen, die während der Aufbereitung der RC-Gesteinskörnungen bzw. des R-Zements entstehen, muss die Freisetzung von umweltrelevanten Stoffen aus dem hergestellten R-Beton während der Nutzung des Baustoffs berücksichtigt werden. Innerhalb des Verbundprojekts wurde daher eine Reihe unterschiedlicher R-Betone hergestellt und das Auslaugverhalten im Vergleich zu einem konventionellen Beton geprüft. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag dabei auf anorganischen umweltrelevanten Stoffen. Betonprobekörper wurden im Dynamic Surface Leaching Test (DSLT) nach CEN/TS 16637-2:2013 eluiert. Beispielhaft zeigt Abb. 4 die Freisetzungsverläufe von Chrom und Vanadium. Die Auslaugung aus Beton wurde durch die Verwendung von rezyklierten Gesteinskörnungen nicht signifikant erhöht und die derzeit nach dem Bewertungskonzept des DIBt gültigen Obergrenzen [8] wurden deutlich unterschritten.

Abb.4: Freisetzung von Chrom und Vanadium aus Beton mit unterschiedlichen Gesteinskörnungen (Ref. 1, 2: natürlicher Kies und Sand, BBt: Betonbruch, ZBt: Ziegelbruch, RG2 – 4: gemischte Fraktionen, FBR: Frischbetonrezyklat)

Eine Vorhersage des Auslaugverhaltens durch Schnelltests an der ungebundenen Gesteinskörnung ist nicht möglich, da das Auslaugverhalten des Betons durch das Bindemittel dominiert wird. Die Gesteinskörnung spielt für die Auslaugung anorganischer Stoffe aus Beton eine untergeordnete Rolle. Insoweit dient die nach der neuen DIN 4226-101:2017-08 geforderte Auslaugung im Schütteltest lediglich der Qualitätskontrolle. Sofern keine artfremden Materialien wie Schlacken oder Aschen untergemischt werden, werden diese Eluatwerte eingehalten. Inwieweit organische Verunreinigungen, die während der Nutzungsphase auftreten können, zu einer

Beeinträchtigung der Umweltverträglichkeit von R-Beton führen können, wird derzeit noch untersucht.

6. Literatur/ References

[1] Scheidt, J.; Breit, W.; Böing, R.: BMBF-Verbundprojekt R-Beton – Gesamtprojektstruktur und Ergebnisse aus dem Projektschwerpunkt Beton. Weimar: F.A. Finger Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität, 2018. 20. Internationale Baustofftage, Weimar, 12.-14. September 2018. (Ludwig, H.-M. (Ed.))

[2] Kreislaufwirtschaftsträger Bau: Mineralische Bauabfälle Monitoring 2014 – Bericht zum Aufkommen und zum Verbleib mineralischer Bauabfälle im Jahr 2014; Berlin 2017

[3] Statistisches Bundesamt (Destatis): Umwelt. Abfallentsorgung. Fachserie 19, Reihe 1; Kap. 17.1; August 2017

[4] Kartierung des anthropogenen Lagers IV: Erarbeitung eines Gebäudepass- und Gebäudekatasterkonzepts zur regionalisierten Erfassung des Materialhaushaltes mit dem Ziel der Optimierung des Recyclings; Forschungsprojekt des Umweltbundesamtes; bearbeitet durch IÖR Dresden, KIT, ifeu-Institut; Laufzeit Januar 2018 – Oktober 2020; FKZ 3717 31 350 0

[5] Technische Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau (TL Gestein-StB 04, Ausgabe 2004/Fassung 2007)

[6] Umweltproduktdeklaration Zement, Verein Deutscher Zementwerke e.V., Herausgeber Institut Bauen und Umwelt e.V., Ausstellungsdatum, 1.3.2017 https://www.vdz-online.de/publikationen/epd-fuer-zement/

[7] EN 15804:2012+A1:2013: Sustainability of construction works - Environmental product declarations - Core rules for the product category of construction products;

[8] Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt): Muster-Verwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen, Ausgabe 2017/1, Anhang 10: Anforderungen an bauliche Anlagen bezüglich der Auswirkungen auf Boden und Gewässer (ABuG), Berlin: Deutsches Institut für Bautechnik

Ansprechpartner/ Autors:

Florian Knappe — florian.knappe@ifeu.de
ifeu-Institut
Im Weiher 10
69121 Heidelberg

Jochen Reiners — jochen.reiners@vdz-online.de
VDZ
Tannenstraße 2
40476 Düsseldorf

Prof. Anya Vollpracht — vollpracht@ibac.rwth-aachen.de
Institut für Baustoffforschung,
RWTH Aachen University
52062 Aachen

Frank Hlawatsch, Ricarda Küstermann, Jörg Kropp

Leichter Schaumstein aus groben Porenbetongranulaten

1.1 Ausgangssituation und Zielsetzung

Gebäude aus Porenbeton weisen einen geringen Heizenergiebedarf auf ohne separate Wärmedämmschichten anbringen zu müssen. So nahm der Einsatz von Porenbetonsteinen und –platten für die Errichtung von Gebäuden seit den 1960er Jahren zu.

Die in einer großen Bandbreite von gängigen Formaten hergestellten Bauprodukte weisen physikalische Eigenschaften auf, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Tabelle 1: Typische Eigenschaften von Porenleichtbetonsteinen

Rohdichte:	0,35 – 1,00 Mg/m³
Druckfestigkeit:	2,5 – 10 N/mm²
Porosität:	50 bis über 80 %
Diffusionswiderstandszahl μ:	5/10 (jeweilig ungünstigster Wert ist maßgebend)
Wärmeleitfähigkeit:	0,11 – 0,31 W/(m*K)
Besonderheiten:	bei direktem Kontakt mit feuchtem Erdreich können Aluminium und Gips ausgelaugt werden; ökologische Bedenklichkeit führt zu höherer Deponieklasse

Mit einer der Lebensdauer von Gebäuden entsprechenden Phasenverschiebung erscheint nunmehr das Material Porenbeton zunehmend aus Rückbaumaßnahmen im Bauschutt. Nach der Nutzungsphase kehren sich die als Primärstoff positiven spezifischen Porenbetoneigenschaften um in Nachteile des Materials für den Einsatz in üblichen Recyclingwegen. Die Granulate sind ungünstig geformt, Fein- und Grobkorn im Rezyklat unterscheiden sich im Aufbau und den Eigenschaften: Die Feinkörnung besteht hauptsächlich aus Porenstegen während die groben Granulate mit zunehmender Korngröße steigende Anteile ungestörtes Porenbetongefüge beinhalten. Durch die hohe Porosität aller Korngrößen und die darin begründete ausgeprägte Wasseraufnahme fehlt die Froststabilität. Fremdstoffe gelangen durch den Rückbau in den Porenbetonbruch, z.B. Putzanhaftungen (meist Gips- oder Kalkputze), Tapetenreste, Mörtelreste, Gipsreste von Elektrikerarbeiten. Neben einer Entfestigung durch ständige Feuchteeinwirkung sind Bestandteile des Porenbetonbruches auch auslaugbar, z.B. Aluminium- und Sulfatverbindungen.

1.2 Aufkommen von Porenbetonbruch

Derzeit wird davon ausgegangen, dass der Rücklauf von Porenbeton mit 0,5 Mio. bis 1,0 Mio. t pro Jahr [1] im Vergleich zu den zukünftig zu erwartenden Mengen noch relativ gering ausfällt. Umfragen, durchgeführt von Stier und Forberger [2], ermitteln sogar mögliche Mengen von bis zu 2,05 Mio. t pro Jahr. Genaue Mengen werden aufgrund eines fehlenden porenbetonspezifischen Abfallschlüssels nicht erfasst und können nur geschätzt werden. Mit hoher Wahrscheinlichkeit werden zukünftige Mengen die heutigen Produktionsmengen, beispielsweise in 2004 von über 3,6 Mio. m³ (entspricht bei einer

Rohdichte von ca. 0,4 t/m³ einer jährlichen Menge von mehr als 1,4 Mio. t) übersteigen. Die anfallenden Mengen müssen dann aus dem Bauschutt aussortiert und in der Regel aufgrund seiner Zusammensetzung als Reststoff auf einer Deponie der Klasse 1 beseitigt werden. Gemäß dem Kreislaufwirtschaftsgesetz [3] wird Porenbetonbruch der untersten Hierarchie-Stufe „Beseitigung" zugeordnet. Zu beachten ist dabei, dass derzeitig Deponiegebühren von z.T. weit über 100 € je t Porenleichtbetonbruch in Rechnung gestellt und somit hohe Kosten verursacht werden, während keine Wertschöpfung für den mittelstandsgeprägten Wirtschaftszweig der Abbruchunternehmer, der Aufbereiter und letztlich auch der Baustoffhersteller erzielt werden kann. Erschwerend kommt hinzu, dass Deponieraum nur begrenzt vorhanden ist. Zudem müssen dabei die ökologischen Einschränkungen (Auslaugung von Aluminium und Sulfaten) berücksichtigt werden.

1.3 Verwertungsmöglichkeiten von Porenbetonbruch

Porenbetonbruch zur Produktion von neuem Porenleichtbeton zu verwenden ist konzeptbedingt nur im eingeschränkten Maße möglich. Über maximale Konzentrationen von ca. 15 M.-% feinem Porenbetonrezyklat wurde berichtet [1, 4]. I.d.R. decken werkseigene Ausschussmengen diese Möglichkeit vollständig ab. Ein klassisches stoffliches Recycling ist nicht möglich, da die Eigenschaften des Porenbetonbruchs einen Einsatz in Anwendungen ausschließen, die üblich sind für rezyklierte Baustoffströme, wie z.B. als Frostschutzschicht im Straßenbau. Verwertungswege können daher ausschließlich am Eigenschaftskatalog des Porenbetonbruches abgeleitet werden. So kann das enorme Saugvermögen des Porenbetonbruchs genutzt werden im Einsatz als Ölbinder oder Hygienestreu, bevor er schließlich beseitigt wird. Die gleiche Eigenschaft und das Wasser-Speichervermögen kommt Porenbetonbruch beim Einsatz als Substrat in Dachbegrünungen zu gute. Bei der Verwendung als Schüttung im Trockenbau nutzt man die schon im Primärbaustoff positiven Eigenschaften der geringen Rohdichte, des hohen Wärmedämmvermögens und als Sicherheitsaspekt die Tatsache, dass Porenbeton nicht brennbar ist. Auch als Dünger wurden Porenbetonbrechsande von Volk und Stürmer [5] aufgrund der mineralischen Zusammensetzung erprobt. Um die Funktion zu erfüllen, ist jedoch die Zugabe weiterer Mineraldünger erforderlich. Eine breite Umsetzung blieb jedoch aus, da die feinkörnige Zusammensetzung nur den Einsatz in bindigen Böden erlaubt.

Diese Nutzungsansätze verfügen jedoch nicht über die erforderlichen Kapazitäten, um die erwarteten Volumina an Porenleichtbeton im Bauschutt zukünftig aufzunehmen. Zudem müssen die genutzten Ölbinder und Hygienestreugebinde ebenso beseitigt werden.

1.4 Eigene Verwertungsentwicklungen

Bis heute wurden von der MPA Bremen, der Hochschule Bremen und der Forschungsvereinigung Recycling und Wertstoffverwertung im Bauwesen (RWB) e.V. mehrere z.T. bereits in einem Praxisvorhaben umgesetzte Verwertungswege entwickelt. Arbeitsansatz dieser Entwicklungsprojekte war stets die gezielte Nutzung der Porenbetonbrechsande und Splitte entsprechend ihrer charakteristischen

Eigenschaften, um Ressourcen für die Herstellung von neuen Primärbaustoffen zu schonen und gleichzeitig hochwertige Recycling-Baustoffe aus dem anfallenden Bauschutt zu entwickeln, so dass die Mengen der Abfälle zur Beseitigung minimiert und damit auch Deponiekapazitäten eingespart werden können. Die Motivation der Entwicklungsarbeit lag stets darin, für Porenbetonbruch solche Verwertungswege zu entwickeln, die im besten Sinne nachhaltig sind, d.h. dass die für die Produktion des Primärbaustoffes eingesetzten Ressourcen und die aufgebrachte Energie so lange wie möglich auf hohem technischen Niveau Verwendung finden können in wiederholten Produktlebenszyklen.

Um Porenbeton-Granulate aufgrund ihrer spezifisch leichten, wärmedämmenden Eigenschaften bautechnisch wieder zu nutzen, wird die Arbeitshypothese verfolgt, die Granulate in eine mineralische Matrix einzubetten. Mit dieser Arbeitshypothese konnten unterschiedliche Leichtmörtel sowie ein wandbildender Formstein entwickelt werden. Beide Verwertungswege enthalten als neue Recycling-Baustoffe Porenbetonbrechsande mit einem Größtkorn von maximal 8 mm anstelle natürlicher Gesteinskörnungen. Die Kombination dieser Leichtmörtel und Formsteine erlaubt die Erstellung einer neuartigen Mauerwerkswand, komplett errichtet aus Recycling-Baustoffen. Der Beitrag in [6] berichtet über diese Baustoffentwicklungen.

2 Bauprodukte aus groben Porenbetongranulaten

Grobe PB-Granulate mit einer Korngröße von mehr als 4 mm verfügen gegenüber den feinen Brechsanden über einen größeren Anteil an ungestörtem Porenbetongefüge und können daher die vorteilhaften Eigenschaften des Primärbaustoffes Porenbeton umfassender auch in den Sekundärbaustoff aus Porenbetonschutt übertragen, um sie in vergleichbarer Funktion nutzbar zu machen. Dieser weitere Verwertungsweg kann nicht nur den Aufbereitungsaufwand für Porenbetonbruch reduzieren, weil nunmehr ein sehr breites Kornband direkt rezykliert werden kann, sondern er liefert einen Sekundärbaustoff mit vergleichbaren Eigenschaften wie der Primärbaustoff. Damit würde ein rein stoffliches Recycling erreicht, sondern die Leistungsfähigkeit des Primärbaustoffes könnte für einen weiteren Lebenszyklus erhalten bleiben.

Im laufenden Forschungsvorhaben IGF 18745 N gelang es, diese Überlegungen als Konzept in einen neuen spezifisch leichten Recyclingstein einzubringen, dessen Volumen zum überwiegenden Teil grobe PB-Granulate enthält. Ausschließlich grobe PB-Granulate werden in eine Schalung durch Schütten eingebracht. Der verbleibende Haufwerksporenraum wird sodann mit einer künstlich geschäumten mineralischen Matrix durch Injektion gefüllt. Das Eigenschaftsprofil der Matrix ist dem Primärbaustoff Porenbeton im Rahmen der technischen Möglichkeiten anzugleichen.

Die Herstellung des Schaummörtels erfolgt zweistufig. Zunächst werden die Bindemittelkomponenten und Wasser homogen zu einem Bindemittelleim miteinander vermischt. Anschließend wird dem Bindemittelleim ein separat produzierter Schaum auf Tensidbasis volumetrisch zudosiert und schonend mit geringem Energieeintrag untergemischt.

2.1 Ausgangsmaterialien

Bezüglich der Bindemittelwahl für die Erstellung der Injektionsschaummörtel wurden mehrere Varianten erprobt. Das Entwicklungsprojekt greift in Bindemittel-Variante 1 zunächst den von Seyfarth et al. [9] verfolgten bekannten Weg auf, einen zementären Mörtel mit Schaum auf Tensidbasis einzusetzen. In [9] wird in einem Tastversuch sogar die Verfüllung eines Haufwerksporenraumes einer PB-Granulat-Schüttung mit einem zementären Injektionsschaummörtel beschrieben.

Die Bindemittel-Variante 2 besteht in der Verwendung eines technischen Anhydrits, gewonnen aus der Rauchgasentschwefelung (zur Verfügung gestellt von Fa. Gyvlon).

Die dritte Bindemittel-Variante wurde nach dem Vorbild des Primärbaustoffes gewählt. Der Feinmörtel enthält zum einen Zement für die rasche Ausbildung der erforderlichen Frühfestigkeit, weiterhin aufgemahlenen Quarzsand und Kalk zur Ausbildung der angestrebten Endfestigkeit, die sich im Zuge einer obligatorischen Autoklavhärtung unter Bildung von Calcium-Silicat-Hydrat-Phasen einstellt.

Bei allen drei Bindemittelvarianten erfolgt die Aufschäumung des Feinmörtels durch die volumetrisch dosierte Zugabe von extern maschinell produzierten Schaum auf Wirkstoffbasis Tensid (zur Verfügung gestellt von Fa. Sika) zum Bindemittelleim. Bezüglich der Variante 3 besteht in dieser Art der Porosierung der wesentliche Unterschied zur klassischen Herstellung von primärem Porenbeton.

Abb. 1: Grobe Porenbetongranulate 8/32 mm im Anlieferungszustand

Der Großteil der Versuche wurde mit Recyclingmaterial vom Aufbereiter durchgeführt mit dem Ziel, die Einflüsse der Aufbereitung und von typischen Verunreinigungen implizit zu erfassen. Die Abbildung 1 zeigt beispielhaft grobe Porenbetongranulate der Körnung 16/32 mm im Anlieferungszustand.

2.2 Untersuchungen am Bindemittelleim

Zur Vorbereitung auf die Injektionsversuche wurden die Bindemittelleime durch das Untermischen eines Schaumes künstlich porosiert, um so ihrer Eigenschaften an denen des Porenbetons anzupassen. Zusätzlich wurden die für jedes Bindemittelsystem typischen Parameter mit Blick auf die Trockenrohdichte, die Druckfestigkeit und die Volumenstabilität variiert.

In Abbildung 2 ist aus dem Zusammenhang zwischen Trockenrohdichte und Druckfestigkeit am Beispiel der Bindemittelvariante 3 deutlich der Einfluss der Menge

des eingetragenen Schaumes in den Bindemittelleim zu erkennen. Das Eintragen großer Schaummengen bewirkt eine Reduzierung der Trockenrohdichte, aber auch der Druckfestigkeit. Ein weiterer ausgeprägter Einfluss auf die Trockenrohdichte ergibt sich durch das Pumpen des porosierten Schaummörtels im Zuge der Injektion, wobei stets ein Teil der Poren zerstört werden, und somit die Dichte um ca. 250 bis 300 kg/m³ erhöht wird.

Abb. 2: Porosierung des Bindemittelleims der Variante 3 mit unterschiedlichen Bindemittelleim:Schaum-Volumenverhältnissen 1:1, 1:1,5 und 1:2; Bestimmung der Dichte vor bzw. nach Pumpendurchlauf

Unter Berücksichtigung aller Frisch- und Feststoffuntersuchungen und aller gewonnen-en Erfahrungen beim Umgang mit den Schaummörteln wurde je Bindemittelvariante eine Rezeptur (siehe Tabelle 2) für die Injektionsversuche festgelegt.

Tabelle 2: Festgelegte Schaummörtel-Rezepturen aus Arbeitspaket 2

Variante 1	Variante 2	Variante 3
Zement CEM I 42,5 R HS W/Z = 0,50 15% Steinkohlenflugasche 1,1 % Stabilisier ST3 (SIKA) Bindemittelleim:Schaum 1:1	Anhydrit W/B = 0,5 1 % Kaliumsulfat 7% Weißkalkhydrat 0,05 % Methylcelulose Bindemittelleim:Schaum 1:1	30 % Zement CEM I 52,5 R W/Z = 0,60 10 % Weißkalkhydrat 60 % Quarzmehl 0,075 % Methylcellulose Bindemittelleim:Schaum 1:1

2.3 Injektionsversuche

In den Injektionsversuchen galt es zu ergründen, welcher Einfluss auf das Fließvermögen der Injektagemörtel durch das ausgeprägte Saugvermögen der PB-Granulate erfolgt und welche Einzelfraktionen bzw. Fraktionsgemische durch Injektion mit Schaummörtel verfüllt werden können. Systematisch wurden ausgleichsfeuchte bzw. für ca. 10 Minuten unter Wasser vorgelagerte Kornvarianten mit Schaummörtel der Zement-Variante verfüllt.

In den Abbildungen 3 und 4 werden beispielhaft Anschnitte von erhärteten Proben mit PB-Granulaten der Korngröße 8/16 mm dargestellt, die während der Injektage des zementären Schaummörtels ausgleichsfeucht waren (links) oder für 10 Minuten unter Wasser vorgelagert wurden (rechts).

Abb. 3: Variante 1; RC-Granulate 8/16 ausgleichsfeucht; Haufwerksporenraum blieb in weiten Bereichen unverfüllt

Abb. 4: Variante 1; RC-Granulate 8/16 vorgenässt; Haufwerksporenraum fast vollständig mit Schaummörtel gefüllt

In der Abbildung 3 sind unverfüllte Gefügebereiche zu erkennen. Das starke Saugen der ausgleichsfeuchten PB-Granulate bewirkt ein Kollabieren der eingetragenen Luftporen in der Kontaktzone und zugleich ein Ansteifen des Schaummörtels, wodurch der Füllprozess behindert wird oder gar zum Erliegen kommt. Dieser Mechanismus wurde anhand von Dünnschliffuntersuchungen verfolgt und bestätigt.

Anhand der injizierten Gefüge wurde abgeleitet, dass Schüttungen ab mindestens 4/8 mm Korngröße injiziert werden können, wenn diese vorgenässt sind. Jedoch wurden größere Lufteinschlüsse als Indiz für zahlreiche kollabierte Poren festgestellt. Eine Grenze der Injektionsfähigkeit hin zu groben Granulaten wurde nicht ermittelt.

Tabelle 3: Ergebnis-Übersicht physikalischer Eigenschaften

Bindemittel	**Proben-Angaben**	**Rohdichte [kg/m³]**	**Druckfestigkeit [MPa]**	**λ [1)] [W/(m*K)]**	**μ [2)] [-]**	**Δl [3)] Schwinden [mm/m]**
Variante 1	Schaummörtel [4)]	740	6,8	0,064	4,8	-3,8
	Schaumstein [5)]	680	1,8	0,062	6,6	-1,2
Variante 2	Schaummörtel [4)]	800	1,2	0,072	3,7	0,08
	Schaumstein [5)]	820	1,3	in Bearb.	4,8	-0,02
Variante 3	Schaummörtel [4)]	510	3,7	0,051	3,8	0,37
	Schaumstein [5)]	530	2,8	0,054	5,4	0,39

[1)] Messungen in Anlehnung an DIN EN 12667:2001-05 [5]; Angabe von $\lambda_{10\,tr}$, Abweichung b. Probengröße
[2)] Messungen gemäß DIN EN ISO 12572:2017-05 [6]
[3)] Endschwindmaß bei Lagerung 20 °C / 65 % rel. Feuchte
[4)] nach Pumpendurchlauf
[5)] Schaumstein; Schaummörtel im Haufwerk aus Recycling-Porenbetongranulaten 8/16 mm

Entsprechende Untersuchungen wurden auch mit Bindemittelleimen der Variante 2 und 3 durchgeführt, wobei sich der Mechanismus bestätigte. Das Vornässen erwies sich stets als angemessene Vorbehandlung der PB-Granulate.

Die zum Redaktionsschluss vorliegenden Ergebnisse der Untersuchungen des Schaummörtels und des Schaumsteines, der aus Schüttungen aus vorgenässten Porenbetongranulaten und der injizierten Schaummörteln mit unterschiedlichen Bindemitteln bestehen, sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

2.4 Tastversuch für weitere Entwicklungen

Der optimierte Mörtel der Variante 3 wurden mit vorgenässten RC-PB-Granulaten behutsam gemischt und direkt in Formen gefüllt und später gehärtet. Auf eine Injektage wurde bewusst verzichtet. Das nahezu fehlstellenfreie Gefüge (siehe Abbildung 5) bietet die Grundlage für einen weiteren Fertigungsweg.

Abb. 5: Gefüge aus miteinander gemischtem Bindemittelleim der Variante 3 und Recycling-Granulaten (keine Injektion)

6 Zusammenfassung

Die vorgestellten Ergebnisse des laufenden Vorhabens beschreiben einen Verwertungsweg für grobe Porenbetongranulate, die in eine porosierte Matrix mit an Porenbeton angepassten Eigenschaften eingebettet werden. Vorgeschlagen werden drei Bindemittelvarianten, von der eine angelehnt ist an die Herstellung des Primärbaustoffes und so ein gleichartiges Baustoffgefüge ermöglicht.

In Anlehnung an den „R-Beton“, wobei das „R“ nicht für Recycling, sondern für ressourceneffizient steht, kann der vorgestellte Leichtbaustoff mit mehr als 70 Vol.-% PB-Granulaten aus der Bauschuttaufbereitung als „R-Porenbeton“ bezeichnet werden.

Dieser nachhaltige Arbeitsansatz bietet groben PB-Granulaten einen weiteren Lebenszyklus in derselben Funktion wie im primären Einsatz. Natürliche Ressourcen für die Herstellung von primärem Porenbeton und wertvolle Deponie-Kapazitäten können umfassend geschont werden.

Das Forschungsvorhaben bietet die Basis für Werksentwicklungen für Porenbeton-Hersteller, um mit entsprechenden Recycling-Produkten den wachsenden Volumenstrom von Porenbetonbruch aufzunehmen. Aufgrund der flexiblen Fertigungstechnologie eignet sich das vorgestellte Konzept auch besonders für unregelmäßig geformte Sonderbauteile.

Der vorgestellte Verwertungsweg für grobe PB-Granulate ergänzt die von der MPA Bremen, Hochschule Bremen und der Forschungsvereinigung RWB bislang entwickelten nachhaltigen Verwertungswege für feine Porenbetonbrechsande und bietet somit eine Verwertungsstrategie für das gesamte Kornband des aufbereiteten Porenbetonbruchs, bei der die jeweiligen Fraktionen entsprechend ihrer spezifischen Eigenschaften in einem Werktrockenmörtel, wandbildenden Formstein oder „R-Porenbeton" eine nachhaltige Wiederverwendung finden.

Das IGF-Vorhaben 18745 N der Forschungsvereinigung Recycling und Wertstoffverwertung im Bauwesen e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium f. Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses d. Deutschen Bundestages gefördert.

7 Literatur

1 Kreft, O.: Geschlossener Recyclingkreislauf für Porenbeton, Mauerwerk 20 (2016), Heft 3, S. 183 bis 190

2 Stier, Christian; Forberger, J.: Ergebnisse einer Befragung zum Umgang mit Porenbetonabfällen aus dem Abbruch von Gebäuden; Chemie Ingenieur Technik 2016, 88, No. 4; S. 506-513

3 Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen (Kreislaufwirtschaftsgesetz-KrWG), Ausfertigungsdatum: 24.02.2012

4 Patentschrift DE 3537265 C2: Verfahren zur Herstellung von dampfdruckgehärtetem Porenbeton, insbesondere Gasbeton

5 Volk, J.; Schirmer, P. (2010): Bewertung der Verwendung von Porenbeton-rezyklaten für die Herstellung von Bodenwertstoffen und Düngemittel; Tagungsband zur Fachtagung Recycling R´10 22./23. September 2010,S.52 f.

6 Hlawatsch, F.; Aycil, H.; Kropp, J.: Hochwertige Verwertungswege für Porenbetonbruch in Mörteln und Leichtsteinen für Mauerwerk, in Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 3 – Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen; ISBN 978-3-944310-28-2;TK Verlag Karl Thome-Kozmiensky, Neuruppin 2016

7 DIN EN 12667:2001-05 „Wärmetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten – Bestimmung des Wärmedurchlasswiderstandes nach dem Verfahren mit dem Plattengerät und dem Wärmestrommessplattengerät – Dicke Produkte mit hohem und mittleren Wärmedurchlasswiderstand"

8 DIN EN ISO 12572: 2017-05: Wärme- und feuchtetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten - Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit - Verfahren mit einem Prüfgefäß (ISO 12572:2016); Deutsche Fassung EN ISO 12572:2016

9 Seyfarth, K., Mielke, I., Stark, J.: Dauerhaftigkeit haufwerksporiger Leichtbetone mit Schaummörtelbindung; Fraunhofer IRB-Verlag, ISBN 3-8167-6010-4

Verfasser:

Dipl.-Ing. F. Hlawatsch; Dipl.-Ing. R. Küstermann
Amtliche Materialprüfungsanstalt der Freien Hansestadt Bremen; Leibniz-Institut f. Werkstofforientierte Technologien - IWT
Paul-Feller-Straße 1; 28199 Bremen

Prof. Dr.-Ing. Jörg Kropp
Institut für Baustofftechnologie
Hochschule Bremen
Neustadtswall 30
28199 Bremen

Cathleen Hoffmann, Frank Jacobs, Peter Lunk

Bauen im Kreislauf - Recyclingbeton in der Schweiz

1. Einleitung

Ohne Beton wäre das Bauwerk Schweiz kaum vorstellbar. Von den knapp 1,5 Milliarden Tonnen an Baumaterialien, die hierzulande im Hochbaubestand verbaut sind, macht Beton mit über 800 Millionen Tonnen mehr als die Hälfte aus. Im Tiefbau beläuft sich das Betonlager auf weitere 306 Millionen Tonnen [1, 2]. Die Betonproduktion beansprucht in der Schweiz jährlich rund 50 Millionen Tonnen an Kies und Sand. Um die Kiesressourcen zu schonen, setzt die Schweizer Betonindustrie seit Jahren vermehrt auf Recyclingbeton. Mineralische Materialien aus dem Rückbau von Gebäuden werden dabei zu Betongranulat C bzw. Mischgranulat M aufbereitet. Sie ersetzen einen Teil der natürlichen Gesteinskörnung für die Betonherstellung – des sogenannten Recyclingbetons. Recyclingbetone haben 2017 einen Marktanteil von ca. 15 % bezogen auf das gesamte Betonvolumen der Schweiz.
Feine rezyklierte Gesteinskörnungen (Korngruppe 0/4) aus der Aufbereitung mineralischer Bauabfälle können jedoch nur bedingt für die Herstellung von Recyclingbetonen verwendet werden. Ein Grossteil dieses Materials wird deshalb deponiert oder für die Herstellung von Betonbauteilen mit geringen Anforderungen (Festigkeit, Dauerhaftigkeit) verwendet. Auf der Suche nach alternativen, ökologischen Verwertungswegen konnte in der Schweiz jetzt ein Zement entwickelt werden, welcher neben Zementklinker aufbereitetes Mischgranulat als Hauptbestandteil enthält. Die Verwendung dieses Zementes ist aufgrund einer fortschrittlichen technisch-normativen Regulierung in der Schweiz möglich. Ein wesentlicher Schritt des Schliessens von Stoffkreisläufen und in der Förderung der nachhaltigen Bauweise konnte so erreicht werden.

2. SIA-Merkblatt 2030 „Recyclingbeton" für eine sichere Anwendung des Recyclingbetons

Als Recyclingbeton (RC-Beton) bezeichnet man in der Schweiz einen Beton, der mindestens 25 Massenprozente (M.-%) an rezyklierter Gesteinskörnung enthält. Es wird zwischen zwei Betonarten unterschieden: Beton mit Betongranulat (RC-C), welcher rezyklierte Gesteinskörnung aus rückgebauten Betonbauteilen enthält. Und Beton mit Mischgranulat (RC-M), welcher zudem Materialien wie Ziegelstein und Mauerwerk aufweist.
Während ein RC-C nahezu die gleichen Eigenschaften aufweisen kann wie Beton aus natürlicher Gesteinskörnung (Sand, Kies), weicht der als RC-M bezeichnete Recyclingbeton aus Mischgranulat stärker ab.

Die Verwendung von Recyclingbeton ist an verschiedene Voraussetzungen gebunden: Einerseits müssen Bauherren und Planer auf die Qualität dieses Baustoffs vertrauen können. Andererseits muss die Bauwirtschaft gewillt sein, Recyclingbeton einzusetzen. Um dieses Ziel zu erreichen, werden in der Schweiz Anreizsysteme wie Nachhaltigkeitsstandards formuliert sowie normative Grundlagen und Planungshilfen erarbeitet, um Bauherren, Projektleitende und Planende bei nachhaltigen Bauleistungen zu unterstützen. Massgebend für die sichere Anwendung von Recyclingbeton im Betonbau ist hierbei das technische Merkblatt MB SIA 2030 „Recyclingbeton" [3]. Dieses gilt für die Verwendung von Betongranulat C und

Mischgranulat M zur Herstellung von Recyclingbeton und Beton nach der Norm SN EN 206 [4]. Es wurde im Jahre 2010 durch den Schweizer Ingenieur- und Architektenverein SIA publiziert. Das Merkblatt richtet sich an Planer, Bauherren und Behörden sowie an Unternehmer für Rückbau, Aufbereitung und Betonherstellung und an die Bauunternehmer. Es führt in knapper Form (16 Seiten) die notwendigen Definitionen und die wesentlichen mechanischen Eigenschaften des Recyclingbetons sowie ergänzende Bemessungsgrundlagen auf.

Das technische Merkblatt MB SIA 2030 „Recyclingbeton" wird derzeit überarbeitet, um wichtige markttechnische Entwicklungen, Erkenntnisse und Veränderungen der vergangenen Jahre aufzunehmen. Geplante, wesentliche Ergänzungen und Präzisierungen sind dabei u.a.:

Neue Definition des Recyclingbetons

Die Anforderungen an die Bestandteile von Betongranulat C, Mischgranulat M werden leicht modifiziert. Bei Recyclingbeton mit Betongranulat (RC-C) besteht die Gesteinskörnung neu zu mindestens 50 Massenprozent aus Betongranulat C. Bei Recyclingbeton mit Mischgranulat (RC-M) besteht die Gesteinskörnung zu mindestens 50 Massenprozent aus Mischgranulat M (vgl. prMB SIA 2030, Tab.1).

Zudem wird neu die Verwendung von Gesteinskörnung aus der Behandlung zur Herstellung von Recyclingbeton und Beton nach der Norm SN EN 206 zugelassen. Diese Gesteinskörnung stammt aus der Nassaufbereitung („Wäsche") von kontaminierten sandigen oder kiesigen Böden oder kontaminierten und gebrochenen Bauwerksteilen und umfasst die gereinigten Bestandteile.

Nachweisführung der dosierten Anteile der Gesteinskörnung

Für Recyclingbeton gemäss SIA-Merkblatt 2030 sind auch, wie bisher, die feinen Gesteinskörnungen (Korngruppe 0/4) für die Herstellung von Konstruktionsbeton zu verwenden, ausgenommen bei speziellen Anforderungen, beispielsweise bezüglich Dauerhaftigkeit. Für den Nachweis des Anteils an rezyklierter Gesteinskörnung wird die Gesteinskörnung 8/Dmax nach SN EN 933-11 ausgezählt und angenommen, dass die Recyclingkorngruppe 0/8 die gleiche Zusammensetzung aufweist wie die ausgezählte Recyclingkorngruppe 8/Dmax, wenn diese aus dem gleichen Los stammt. Der Anteil von 50 % Recyclinggesteinskörnung kann dann mit der Korngruppe 0/Dmax erfolgen. Eine visuelle Prüfung und Dokumentation der Recyclingkorngruppe 0/8 auf Stoffe wie z.B. Holz, Gips etc. hat grundsätzlich zu erfolgen. Bei höheren Anteilen als die im Merkblatt definierten maximal zulässigen, darf die Recyclingkorngruppe 0/8 nicht verwendet werden.

Einsatzmöglichkeiten für Recyclingbeton

Grundsätzlich wird der Recyclingbeton als Beton nach den Normen SN EN 206 und SIA 262 [5] behandelt und verwendet, sofern das Merkblatt keine anders lautenden Angaben enthält.

Da einerseits nur geringe Mengen an Beton im Tiefbau im Vergleich zum Hochbau verwendet werden und auch wenig Erfahrungen bei Recyclingbeton zu dauerhaftigkeitsrelevanten Aspekten wie Frost-Tausalzwiderstand, Chloridwiderstand, Karbonatisierungswiderstand und Alkali-Aggregat-Reaktion (AAR) vorliegen, wird im neuen Merkblatt wie auch im alten von 2010 eine Beschränkung für die Verwendung von Recyclingbeton auf bestimmte Expositionsklassen vorgenommen. Dabei sind Einsatzmöglichkeiten von Recyclingbeton RC-C im Hochbau als Konstruktionsbeton sowohl Innen- (XC1, XC2) als auch Aussenwände (XC3, XC4) und Decken zugelassen. Beim Einsatz von RC-C in Geschossdecken sind bei der Berechnung der Durchbiegungen die niedrigeren Elastizitätsmodulen (E-Modul) und die grösseren Kriechverformungen des Recyclingbetons zu berücksichtigen. Die Bemessung erfolgt

bei Recyclingbeton wie bei Beton mit natürlicher Gesteinskörnung nach SIA 262, welche auf dem Eurocode 2 basiert. Grundsätzlich unterscheiden sich die Eigenschaften des RC-M (E-Modul, Schwinden und Kriechen) stärker als jene des RC-C von Beton mit natürlicher Gesteinskörnung. Deshalb wird ein Einsatz von RC-M in Bauteilen empfohlen, bei denen ein erhöhtes Schwinden und Kriechen unproblematisch ist. Ein RC-M kann für die in Tab. 1 aufgeführten Expositionsklassen verwendet werden. Für Spannbeton und ermüdungsgefährdete Bauteile, darf RC-M nicht und RC-C nur nach den entsprechenden Voruntersuchungen, verwendet werden.

Tab.1:
Beton mit rezyklierter Gesteinskörnung und Gesteinskörnung aus der Behandlung gemäss Merkblattentwurf MB SIA 2030 (Stand Juni 2018)

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">Beton/
Recyclingbeton</td><td colspan="9">Betonsorten gemäss Tab. NA.5 und Tab. NA.8 der SN EN 206</td></tr>
<tr><td>0</td><td>A</td><td>B</td><td>C</td><td>D</td><td>E</td><td>F</td><td>G</td><td>Pfahlbeton P1, P2, P3, P4</td></tr>
<tr><td></td><td>Expositionsklasse</td><td>X0</td><td>XC1</td><td>XC3</td><td>XC4, XF1</td><td>XC4, XD1, XF2</td><td>XC4, XD1, XF4</td><td>XC4, XD3, XF2</td><td>XC4, XD3, XF4</td><td>siehe Fussnote 1 der Tabelle NA. 8 in der SN EN 206</td></tr>
<tr><td>Beton</td><td>Summe ∑ aus Betongranulat C und Gesteinskörnung aus der Behandlung
∑ ≤ 30 M.-%
oder
Mischgranulat M
≤ 15 M.-%</td><td colspan="4">zulässig</td><td colspan="2">1)</td><td colspan="2">nicht zulässig</td><td>1)</td></tr>
<tr><td>RC-C</td><td>Betongranulat C
≥ 50 M.-%</td><td colspan="4">zulässig</td><td colspan="2">1)</td><td colspan="2">nicht zulässig</td><td>1)</td></tr>
<tr><td>RC-M</td><td>Mischgranulat M
≥ 50 M.-%</td><td colspan="2">zulässig</td><td colspan="2">1)</td><td colspan="4">nicht zulässig</td><td>nicht zulässig</td></tr>
</table>

1) Nur nach entsprechenden Voruntersuchungen zulässig.

Deklaration des RC-Betons mittels E-Modulklassen

Die genaue Zusammensetzung eines Recyclingbetons insbesondere die der rezyklierten Gesteinskörnung ist vor dessen Herstellung oftmals nicht bekannt. Um dem Planer Angaben zum Elastizitätsmodul (E-Modul) zu geben, werden im Merkblatt Elastizitzätsmodulklassen eingeführt, die auf dem mittleren und minimalen E-Modul basieren (vgl. prMB SIA 2030, Tab.2). Das Betonwerk muss den E-Modul der RC-Betonsorten sowohl bei der Erstprüfung als auch im Zeitraum der Erst- und stetigen Herstellung in einem definierten Umfang bestimmen. Bei Beton mit natürlicher Gesteinskörnung wird dies nicht verlangt, obwohl die E-Modulunterschiede in der Schweiz beträchtlich sein können.

Für die Sicherstellung der Qualität des vergleichsweise noch recht jungen Baumaterials Recyclingbeton wird grundsätzlich eine stringente Qualitätssicherung der rezyklierten Gesteinskörnung und entlang der Produktionskette gefordert sowie die Entwicklung leistungsfähiger Rezepturen weiterhin essenzielle Aufgabe sein.

Möglichkeit der Definition zusätzlicher Anforderungen für Nachhaltigkeits-eigenschaften

Für Betone nach Eigenschaften dürfen Nachhaltigkeitseigenschaften als zusätzliche Anforderungen gemäss SN EN 206, festgelegt werden. Gemäss Entwurf des SIA MB 2030 dürfen diese zusätzlichen Anforderungen gemäss Norm SN EN 15804 [6] für Parameter zur Beschreibung der Umwelteinwirkungen und/oder für Parameter zur Beschreibung des Ressourceneinsatzes festgelegt werden.

Querkraftbemessung und das Führen des Durchstanznachweises für RC-M-Betone

Aufgrund von umfangreichen Forschungsarbeiten kann beim Einsatz von RC-M in Decken die Querkraftbemessung und der Durchstanznachweis neu mit definierten Bemessungswerten vorgenommen werden anstatt der in der Merkblattfassung von 2010 enthaltenen ursprünglichen Bemessung gemäss SIA 262 mit Dmax = 0 wie für Leichtbeton.

3. Ökologische Bewertung von Recycling-Gesteinskörnung für Beton

Ökobilanz-Studien [7] zeigen: Sinnvoll ist RC-Beton in der Schweiz vor allem aufgrund des Verzichts auf den Kiesabbau und weil Deponieraum eingespart werden kann (Abbildung 1). Die überall in der Schweiz schwindende Deponiefläche macht es erforderlich, dass RC-Beton generell dort eingesetzt werden sollte, wo geeignetes Rückbaumaterial anfällt [8]. Nach anderen Kriterien sieht die Ökobilanz je nach Standort unterschiedlich aus. So präsentiert sich in der Schweiz zum Beispiel im Hinblick auf die Schonung von Kiesressourcen ein regional variierendes Muster. Kiesvorkommen sind zwar über weite Landesteile in Hülle und Fülle vorhanden. In einigen Regionen, etwa im Kanton Graubünden, sind die Reserven jedoch beschränkt. Und im Sankt Galler Rheintal herrscht regelrechter Mangel. Dort, wo Kies knapp ist, bietet RC-Beton daher noch deutlichere ökologische Vorteile als in kiesreichen Gegenden.

Bezüglich CO_2-Emissionen ist der ökologische Mehrwert von RC-Beton gegenüber Beton aus natürlicher Gesteinskörnung (Sand, Kies), nicht ohne weiteres gegeben. Denn Beton aus gebrochener Gesteinskörnung benötigt mehr Zement als jener aus den für Naturkies typischen runden, kubischen Gesteinskörnungen. Die Bilanz hängt von der verwendeten Zementmenge sowie von der Länge der Transportwege ab. RC-Beton kann besser abschneiden, wenn der zusätzliche Zementverbrauch nicht höher als 10 % liegt oder wenn die Transportwege für die wiederverwertete Gesteinskörnung kurz genug sind. Als nicht ganz ideale Entwicklung zeigte sich, dass manche Bauherren bzw. Planer Recyclingbeton mit hohen Anteilen an Recyclinggesteinskörnung als besonders ökologisch betrachten. Oftmals ist hierbei nicht bewusst, dass dadurch die CO_2-Emissionen zumeist noch deutlicher erhöht werden und auch das Recycling von solchen Betonen schwieriger wird.

Abb. 1: Wirkungsabschätzung für Konstruktionsbetone
Ergebnisse für die Herstellung von je 1m^3 Konstruktionsbeton C30/37 und RC-Beton C30/37, dargestellt relativ zu den Ergebnisse von C 30/37 (=100%). Zur Produktion von C30/37 wurden 303 kg Portlandkalksteinzement (CEM II/A-LL) und 1999 kg natürliche Gesteinskörnung (Rundkies) eingesetzt. Für RC-Beton C30/37 wurden 320 kg Portlandkalksteinzement (CEM II/A-LL), 1397 kg natürliche Gesteinskörnung (Rundkies) sowie 465 kg Betongranulat eingesetzt.

4. Aufbereitetes Mischgranulat als Hauptbestandteil im Zement für CO_2-Emissionsenkung und Schliessen des Baustoffkreislaufs

Senken lässt sich die CO_2-Emission von RC-Beton auch mit der Verwendung von klinkerreduzierten Zementen. Die Verringerung des Klinkeranteils im Zement wird dabei massgeblich durch den Einsatz von weiteren Hauptbestandteilen vorangetrieben.
In der Norm SN EN 197-1 [9] sind u.a. Anforderungen an die Zusammensetzung definiert. Gemäss dieser Produktnorm ist die Verwendung von anorganischen Bestandteilen wie mineralische Rückbaumaterialien als Haupt- und Nebenbestandteile nicht zulässig. Mit der Veröffentlichung des technischen Merkblatts MB SIA 2049 „Anforderungen an neue Zemente“ [10] sind jedoch im Jahre 2014 in der Schweiz Möglichkeiten geschaffen worden, neue Zemente, unter Verwendung genormter und neuer Bestandteile, die nicht unter diese Produktnorm für Normalzement (SN EN 197-1) fallen, für Beton nach SN EN 206 zu zulassen (Tab. 2).

Tab.2:
Grenzwerte und Zusammensetzung der neuen Zemente in der Schweiz. Die Gehaltsangaben beziehen sich auf die Summe der Gehalte der Haupt- und Nebenbestandteile (in Massenprozent).

Kurz-zeichen	Bezeichnung	Portland-zementklinker	Bestandteile		Nebenbestand-teile
			normiert	neu [2]	
ZB/D	CH-Portland-zement	50–64	36–50		0–5
ZB/E		35–49	51–65		0–5
ZB/F		20–34	66–80		0–5
ZN/D		50–64		36–50	0–5
ZN/E		35–49		51–65	0–5
ZN/F		20–34		66–80	0–5
HSN	CH-Hüttensand-kompositzement	0–20	80–100 [1]		0–5

Auf Grundlage dieser in der Schweiz spezifischen normativen Regelung entwickelte die Holcim (Schweiz) AG auf Basis neuester Technologie eine Verwertungslösung, um die aufbereitete, feine Fraktion des aufbereiteten Mischgranulats für die Herstellung eines neuen Zementes zu verwenden. Bei diesem Zement handelt es sich um einen zertifizierten CH-Portlandzement ZN/D 32,5 R nach Merkblatt SIA 2049, der aus Portlandzementklinker, hochwertig aufbereitetem Mischgranulat sowie gebranntem Schiefer besteht. Bei dem Mischgranulat handelt es sich um die feine Fraktion, welche bei der industriellen Aufbereitung (Nass- oder Trockenaufbereitung) von regionalem Mischabbruch anfällt und aufgrund ihres nur bedingt möglichen Einsatzes im Konstruktionsbeton bis anhin oftmals deponiert oder in untergeordneten – sogenannten nicht klassifizierten – Betonanwendungen eingesetzt wird.
Portlandzement ZN/D 32,5 R ist im Hochbau für einfache Betonanwendungen bis hin zur Herstellung von Sichtbeton sowie als Beton für massige Bauteile einsetzbar. Die Betone zeichnen sich durch eine gute Verarbeitbarkeit des Frischbetons aus. Das gute Wasserrückhaltevermögen vermindert die Entmischungsgefahr. Die mit diesem Zement hergestellten Betone weisen eine mittlere Entwicklung der Druckfestigkeit (r-Wert) auf und eine geringe Wärmeentwicklung, wodurch die Gefahr von temperaturbedingten Spannungsrissen im erhärteten Beton erheblich reduziert wird.
Das Nachhaltigkeitspotential der mit diesem Zement hergestellten Betone (insbesondere RC-Betone) ist aufgrund der Wiederverwendung von regional aufbereitetem Mischgranulat sehr hoch. Die mit diesem Zement hergestellten Betone ermöglichen ein nachhaltiges Bauen gemäss den Empfehlungen der öffentlichen Hand in der Schweiz wie KBOB (Koordinationskonferenz der Bau- und Liegenschaftsorgane der öffentlichen Bauherren) und eco-bau (Verein bestehend aus Bauämter von Bund, Kantonen und Städten mit dem Zweck, das ökologische und gesunde Bauen zu fördern) und entsprechen den Vorgaben der Nachhaltigkeitsstandards Minergie(-P/A)-Eco und Nachhaltiges Bauen Schweiz (SNBS) für ein ökologisches Bauprodukt.

5. Zusammenfassung

Wirtschaft, Wissenschaft, Gesellschaft und die öffentliche Hand entwickeln in der Schweiz gemeinsam Lösungen für ein ressourcenschonenderes Bauen im Kreislauf. Beispiele hierfür sind einerseits das technische Merkblatt MB SIA 2030 für eine sichere Anwendung von Recyclingbeton in der Schweiz. Dieses - derzeit in Überarbeitung stehende - nationale Merkblatt stellt eine Ergänzung zur heutigen schweizerischen

Tragwerksnorm SIA 262 dar und führt die Einsatzmöglichkeiten des Recyclingbetons sowie ergänzende Bemessungsgrundlagen auf.
Ein weiteres Beispiel ist der von Holcim Schweiz AG entwickelte Portlandzement ZN/D 32,5 R, bei dem gemahlenes, hochwertig aufbereitetes Mischgranulat verwendet wird. Durch die Rückgewinnung und der Wiederverwendung von Mischgranulat trägt der neue Zement zum Schliessen des Baustoff-Kreislauf bei, schont Ressourcen, spart Deponieraum und reduziert Emissionen.

6. Literatur

[1] Bundesamt für Umwelt BAFU Bern: Bauabfälle in der Schweiz - Hochbau Studie 2015, Schlussbericht , Zürich, 28. September 2015

[2] Bundesamt für Umwelt BAFU Bern: Bauabfälle in der Schweiz - Tiefbau Aktualisierung 2015, Schlussbericht, Zürich, Mai 2016

[3] SIA.: Recyclingbeton, Merkblatt 2030, Zürich, 2010

[4] SN EN 206: Beton – Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität, 2000

[5] SIA 262: Betonbau, 2003

[6] EN 15804: Nachhaltigkeit von Bauwerken - Umweltproduktdeklarationen - Grundregeln für die Produktkategorie Bauprodukte; Deutsche Fassung EN 15804, 2012

[7] Holcim (Schweiz) AG: Ökobilanzen rezyklierter Gesteinskörnung für Beton, Forschungsbericht, ISBN 978-3-9523727-0-8, 2010

[8] Leonid Leiva: Bauen im Kreislauf, faktor Architektur Technik Energie, Themenheft 46, April 2017, ISSN 1661-2027

[9] SN EN 197-1: Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement, Zürich 2011

[10] SIA.: Anforderungen an neue Zemente, Merkblatt 2049, Zürich, 2014

Dipl.-Ing. Liebezeit, Steffen;

Prof. Dr.-Ing. habil. Müller, Anette;

Dr.-Ing. Leydolph, Barbara;

Dr.-Ing. Palzer, Ulrich

**IAB – Institut für Angewandte Bauforschung Weimar gGmbH; Über der Nonnenwiese 1;
99428 Weimar**

Mikrowelleninduziertes Grenzflächenversagen zur Trennung von Materialverbunden

1 Ausgangssituation

Bauwerke bestehen aus Baustoffen, die zu funktionalen Materialverbunden zusammengefügt und zusätzlich mit verschiedensten „Oberflächenbeschichtungen" versehen sind. Im Sinne der Wiederverwertung wäre es wünschenswert, diese Verbunde entweder bereits beim Rückbau oder aber bei der anschließenden Aufbereitung in Recyclinganlagen durch geeignete Verfahren vollständig aufzuschließen und sortenrein voneinander zu trennen. So könnten die Voraussetzungen für eine stoffspezifische Verwertung bis hin zur Rückführung des Materials in das Primärprodukt geschaffen werden.

Die herkömmliche Methode, Materialverbunde aufzuschließen, stellt die mechanische Zerkleinerung dar, für die bei der Bauschuttaufbereitung Backen- und Prallbrecher verwendet werden. Ein Nachteil ist, dass keine vollständige Trennung von Verbundmaterialien erreicht wird, insbesondere wenn die Komponenten des Verbundes auf Grund vergleichbarer Materialeigenschaften (z. B. Dichte, Festigkeit) ein ähnliches Zerkleinerungsverhalten aufweisen. Ein weiterer Nachteil ist die Entstehung erheblicher Mengen an Feinkorn, für die es zurzeit kaum Einsatzgebiete gibt. Eine Alternative, um einen hohen Aufschluss möglichst ohne störende Feinfraktion zu erreichen, besteht darin, die Materialverbunde durch ein Versagen entlang der Grenzflächen gezielt zu trennen. Die Entwicklung solcher Verfahren ist aus der Klebetechnik unter dem Begriff „Debonding on Demand" bekannt [1], [2]. Wiederlösbare Klebverbindungen sind bisher hauptsächlich für den Automobil- und Flugzeugbau oder für elektronische Bauelemente konzipiert. Für Verbundbaustoffe ist das eine bisher wenig untersuchte Fragestellung mit großem Innovationspotential. Zum einen müssen dafür Beanspruchungen gefunden werden, die exakt an der Grenzfläche wirken. Zum anderen ist ggf. eine „Präparation" der Grenzfläche notwendig, die

Beanspruchungen besonders hier wirksam werden lassen. Eine Möglichkeit das zu erreichen, stellt das Einwirken von Mikrowellen dar. Durch das Einbringen von Substanzen, die Mikrowellen absorbieren, könnte eine gezielte Schwächung des Baustoffverbundes bei Mikrowellenbeaufschlagung erreicht werden.

In einem Verbundforschungsprojekt wurde die Trennung von Baustoffverbunden durch mikrowelleninduziertes Grenzflächenversagen unter zwei Aspekten verfolgt:

- Aufschluss von Betonen durch eine Zerkleinerung entlang der Phasengrenzflächen Gesteinskörnungen – Zementstein
- Trennung von mehrschichtigen Baukonstruktionen wie Putzen oder Fliesen, die auf tragenden Baustoffen aufgebracht sind

Parallel zu den Untersuchungen hinsichtlich einer ggf. erforderlichen Präparation der Grenzflächen wurden von den beteiligten Projektpartnern zwei „Mikrowellenöfen", sowohl als mobile als auch als stationäre Anlage entwickelt, die eine Behandlung der Verbundbaustoffe „in Plant" (in der Recyclinganlage) oder „in Place" (auf der Baustelle) ermöglichen. Die im Folgenden behandelte Trennung von mehrschichtigen Baukonstruktionen wird an den Beispielen von Gipsputz auf tragender Wand und Fliesen auf beliebigem Untergrund dargestellt.

2 Mikrowellen in der Aufbereitungs- und Recyclingtechnik

Mikrowellen, elektromagnetische Schwingungen im Frequenzbereich von 300 MHz bis 300 GHz, können mit Materialien in unterschiedliche Wechselwirkung treten. Wird ein Material einer Mikrowellenstrahlung ausgesetzt, kann diese absorbiert, reflektiert oder transmittiert werden, wobei sich das Verhalten mit zunehmender Temperatur verschieben kann. Materialien mit einem hohen Dielektrikum absorbieren Mikrowellen. Dabei werden die in ihnen enthaltenen Moleküle mit unsymmetrischer Struktur oder frei beweglichen Ionen in Schwingungen versetzt. Durch die auftretende Reibung kommt es zu einer Erwärmung von innen heraus. Materialien mit hoher elektrischer Leitfähigkeit, wie Metalle, reflektieren die Mikrowellen an der Oberfläche. Das Material erwärmt sich nicht. Transparente Materialien werden von Mikrowellen ohne Auswirkungen durchstrahlt.

Das Hauptanwendungsgebiet von Mikrowellen sind Anlagen zur Erwärmung, die unterschiedlichste Branchen nutzen. Die Spanne reicht von der Lebensmittelindustrie bis zum Mikrowellensintern von Keramik. Das Verhalten von Materialien im Mikrowellenfeld beschreiben deren dielektrische Konstanten. Die kennzeichnende Materialkenngröße für das Absorptionsvermögen ist die **Permittivität** ε (dielektrische Funktion) als komplexwertige Größe

$$\varepsilon = \varepsilon' + i * \varepsilon''$$

bzw. bezogen auf die Feldkonstante des Vakuums ε_0

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' + i * \varepsilon_r'' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} + i * \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0}$$

mit ε_r' – dielektrische Konstante als Maß für das Vermögen des Materials die Mikrowellenenergie beim Durchgang zu verzögern

ε_r'' – Verlustfaktor als Maß für das Vermögen des Materials Mikrowellenenergie zu streuen

In der Literatur sind Angaben zu den dielektrischen Eigenschaften von verschiedenen Mineralen, Bestandteilen von Baustoffen und Baustoffen selbst zu finden. Die Angaben für unterschiedlich vorgelagerte Betone fasst Tabelle 1 zusammen. Aus den Unterschieden, die zwischen Beton und Zementstein einerseits sowie Wasser und Porenlösung andererseits bestehen, kann gefolgert werden, dass Zementstein und Beton nur gering auf Mikrowellen reagieren. Wenn eine Erwärmung stattfindet, wird diese durch vorhandenes freies Wasser und mehr noch durch die ionische Porenlösung verursacht.

Tabelle 1: Dielektrische Eigenschaften von Betonbestandteilen nach Buttress und Lippiatt

Buttress [3]	ε_R' [-]	ε_R'' [-]	Lippiatt [4]	ε_R' [-]	ε_R'' [-]
Beton, nass	12,1	1,3	Gesteinskörnungen	3–15	0,08–0,2
Beton, wassergesättigt	6,0	0,5	Zementstein	5,3–10	0,48
Beton, ausgleichsfeucht	4,5	0,05	Wasser	80	12
Beton, ofengetrocknet	4,0	< 0,05			
Wasser	77	13			
0,3 M NaCl (als Nachbildung von Porenlösung)	70	17			

Anschaulicher als Materialbewertungen anhand der dielektrischen Eigenschaften ist die Bewertung anhand der Temperaturentwicklung in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, wenn die Materialien einer bestimmten Mikrowellenenergie ausgesetzt werden. Von Haque [5][5] wird eine Klassifikation analysenreiner Oxide anhand der Aufheizgeschwindigkeit und der erreichten Maximaltemperatur vorgenommen. Zu den sehr aktiven Materialien gehören Magnetit Fe_3O_4, Kohlenstoff und die ebenfalls in die Aufstellung aufgenommene Holzkohle. Schwierig aufzuheizen sind beispielsweise Al_2O_3 und MgO. Inaktiv verhalten sich CaO, $CaCO_3$ und SiO_2. Als für Mikrowellen transparente Minerale werden u. a. die Carbonate Aragonit, Calcit und Dolomit, die Silikate Anorthit, Muskovit, Kalkfeldspat und Quarz sowie die Sulfate Baryt und Gips genannt.

Zur Bewertung der Temperaturmessungen wird in der Regel nur die Oberflächentemperatur herangezogen. Sollen Rückschlüsse auf die durch Mikrowelleneinwirkung initiierte Kerntemperatur gezogen werden, sind die Probengeometrie und die Wärmeleitfähigkeit zu berücksichtigen. So bewegen sich beispielsweise die Unterschiede zwischen der Oberflächen- und der Kerntemperatur,

an einer zylindrischen Basaltprobe mit einem Durchmesser von 50 mm gemessen, zwischen dem zwei- bis dreifachen [6), [7], [9]. Diese Temperaturunterschiede, die sich über den Materialquerschnitt ausbilden, und die zusätzlich wirksamen materialspezifischen Temperaturunterschiede, die entstehen, wenn das Gestein aus Komponenten mit unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften besteht, verursachen eine inhomogene Erwärmung in deren Folge Spannungen auftreten [8].

Bei Gesteinsproben aus Basalt, Gabbro und Granit führte das bereits nach einer Behandlungsdauer von 10 Sekunden zur Rissbildung und zu Abplatzungen, deren Ausmaß im weiteren Behandlungsverlauf zunahm und nach Verweilzeiten von bis zu 10 Minuten zum Schmelzen des Basalts im Kernbereich führte[6], [9].

Das technische Potential der Mirkrowellenbehandlung wird bei der Aufbereitung von mineralischen Rohstoffen vor allem in der dadurch erreichbaren Gefügeschwächung gesehen. Infolge der Vorbehandlung mittels Mikrowellen ergeben sich Vorteile für eine anschließende Zerkleinerung und den dabei zu erreichenden Aufschluss. In den Übersichtsartikeln [5], [10], [12], [13], [14]
– beginnend 1984 bis heute – wird darauf wiederholt eingegangen.

Den Baustoffsektor dominieren Untersuchungen, die Mikrowellentechnologien auf Betone anzuwenden. Diese reichen von der Zementherstellung bis zum Recycling. Der Übersicht von Buttress [3] kann entnommen werden, dass die Anwendung von Mikrowellen auf Zement und Beton Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war und ist. Die Schwerpunkte liegen dabei auf

- der Herstellung von Zementklinker in der Mikrowelle,
- der Nachbehandlung von Betonen,
- der Bestimmung des Feuchtegehalts und Mikrostrukturuntersuchungen,
- dem Bohren und Schneiden sowie der Oberflächenbearbeitung von Betonen sowie
- der Zerkleinerung von Betonen am ihrem Lebensende.

Beim Recycling können Mikrowellen eingesetzt werden, um kontaminierte Oberflächenschichten abzutragen. Ein mögliches Anwendungsgebiet ist die Behandlung von Betonen aus kerntechnischen Anlagen, deren Oberflächenschichten Radionuklide enthalten. Hier steht eine geringe Staubemission beim Abtrag im Vordergrund. Durch die Mikrowellenbehandlung bildet sich in den Poren des Betons Wasserdampf, woraus Zugspannungen in dem dichten Gefüge resultieren, die dessen Schädigung bis hin zu Abplatzungen bewirken. Von Yasunaka et al. [15] wurde in bereits 1988 durchgeführten Untersuchungen die Leistungsfähigkeit der Mikrowellentechnologie – mit 0,04 m^3/h bei einer Abtragstiefe von 10 bis 20 mm – nachgewiesen. Aktuelle Untersuchungen bestätigen diesen Wert [16], [17]. Entscheidende Einflussgrößen auf die Leistungsfähigkeit dieser Technologie sind der Feuchtegehalt, die Permeabilität und die Zugfestigkeit des Betons. Bei hoher Permeabilität wird im Probeninneren kein ausreichend hoher Wasserdampfdruck aufgebaut, der die Rissbildung bewirkt. Zunehmende Sprödigkeit begünstigt den Oberflächenabtrag[18].

Die grundlegenden Möglichkeiten, Betone mittels Mikrowellen zu zerkleinern, untersuchten Akbarnezhad [19], [14] und Lippiatt [4]. Es zeigte sich, dass durch eine Mikrowellenbehandlung allein keine ausreichende Zerkleinerung erreicht wird. Eine Vorbehandlung mittels Mikrowellen erleichterte aber die anschließende mechanische Zerkleinerung [20], [21]. Das stimmt mit dem auf dem Gebiet der Zerkleinerung von Erzen nachgewiesenem Effekt überein, wo eine Mikrowellenvorbehandlung die Mahlbarkeit verbessert. Als Ursachen dafür werden thermische Spannungen infolge der inhomogenen Erwärmung und/oder Spannungen infolge des Porenwasserdrucks angegeben.

Die Vorbereitung von Stoffverbunden auf eine Trennung mittels Mikrowellenstrahlung könnte beispielsweise eine wiederlösbare Klebverbindung ermöglichen [1]. Ein Lösungsansatz, der für den Baustoffsektor bisher kaum untersucht wurde. Vor diesem Hintergrund versuchen japanische Forscher, die Oberfläche grober Gesteinskörnungen mit einer speziellen Paste, die puzzolanisches Material und Fe_2O_3 enthält, zu modifizieren. Damit werden nicht nur die Eigenschaften des Primärbetons verbessert, sondern auch die Voraussetzungen geschaffen, den Beton am Lebensende mit Hilfe von Mikrowellen effektiv zu zerkleinern. Betone mit derart vorbereiteten Gesteinskörnungen erreichten nach einer Mikrowellenbehandlung von 180 Sekunden eine Oberflächentemperatur von 405 °C wohingegen die Oberflächentemperatur von Betonen mit unbehandelten Gesteinskörnungen lediglich 280 °C betrug. Die Porosität in der Phasengrenzfläche nahm zu. Die zurückgewonnenen Gesteinskörnungen enthielten weniger als 5 % Zementpaste [22], [23].

Das Lösen von auf Betonen aufgebrachten Schichten wurde von Ahn untersucht [24], der dazu einen Zement, der Eisen(II)oxid als Suszeptor enthielt, als Trennschicht auf einen Beton aufbrachte und mit einer Deckschicht aus Mörtel oder auch Fliesen etc. beschichtete. Durch die Suszeptorzugabe konnte die Temperatur an der Trennschicht deutlich auf ca. 600 °C, gegenüber einer Temperatur von 100 °C ohne Suszeptorzugabe, erhöht werden. Die Scher- und die Biegefestigkeiten nahmen bereits bei 1 %iger FeO-Zugabe deutlich ab. Nach einer Behandlungsdauer von 60 Sekunden gingen die Bindungskräfte zwischen dem Beton und dem aufgebrachten Mörtel gegen Null.

3 Konzept der eigenen Untersuchungen, Materialien und Methoden

Aus der Literatur ist bekannt, dass Gipsbaustoffe und Fliesen mikrowellentransparent sind [5]. Die Möglichkeit, dass die Ausbaustoffe selbst an die Mikrowellen ankoppeln und durch die resultierende Erwärmung entfestigt werden, besteht also nicht. Vielmehr sind zusätzliche, mikrowellenaktive Additive in oder auf die Ausbaustoffe zu applizieren, um die angestrebte Trennung zu erreichen. Dafür wurden verschiedene Konzepte entwickelt:

- Für Gipsputze besteht die Option, sie durch die Zugabe von Suszeptoren als mikrowellenaktive Additive so zu verändern, dass ihr Ankoppelungsverhalten verbessert wird (Bild 1, Variante 1). So kann sich der Gipsputz selbst erwärmen

und chemisch umwandeln. Dadurch wird er entfestigt und ist anschließend leicht mechanisch abzutragen.

- Die Trennung erfolgt an einer zusätzlich eingebrachten „Schaltschicht“, die sich zwischen dem Gipsputz und dem Untergrund befindet (Bild 1, Variante 2). Diese Schaltschicht muss Suszeptoren enthalten, damit die Mikrowellenabsorption und die Erwärmung genau an der Grenzfläche zwischen Putz und Untergrund eintreten. Die resultierenden thermischen Spannungen müssen die Haftkräfte übersteigen, um die Trennung zu erreichen.
- Für Fliesen bestehen drei Möglichkeiten der Applikation: Das Einbringen der Suszeptoren direkt in den Fliesenkleber oder der Auftrag zusätzlicher Schaltschichten entweder direkt auf den Untergrund, der aus verschiedenen Baustoffen bestehen kann, oder auf die Rückseite der Fliesen. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf das Aufbringen von Schaltschichten gemäß der in Variante 3 dargestellten Anordnung.

Unabhängig vom jeweiligen Konzept dürfen die Eigenschaften der Ausbaustoffe und der Verbunde nicht signifikant verändert werden. Die Erwärmung der tragenden bzw. der den Untergrund bildenden Baustoffe selbst sollte möglichst gering sein.

Bild 1: Modellvorstellungen zur Trennung mehrschichtiger Baukonstruktionen

Um die Realisierbarkeit der Modellvorstellungen zu überprüfen, wurden in einem mehrstufigen Programm die Reaktionen von Additiven, handelsüblichen Mörteln, Putzen sowie weiteren Aus- und Massivbaustoffen auf eine Mikrowellenbestrahlung quantifiziert. Zunächst stand das Ankoppelverhalten aus der Literatur bekannter bzw. aus eigenen Beobachtungen vermuteter Suszeptoren, die sich als Additive für Gipsputze oder für die Schaltschicht eignen könnten, auf dem Prüfstand. Untersuchungen an handelsüblichen Fugenmörteln und Fliesenklebern sowie an unterschiedlichen Massivbaustoffen wie Betone, Ziegel, mineralisch gebundene Wandbaustoffe, Natursteine etc. schlossen sich an. Auf der Grundlage der erzielten Ergebnisse wurden Versuchsmuster aus tragenden, mit Gipsputzen oder Fliesen versehenen Baustoffen hergestellt. Die Kontaktflächen zwischen den Stoffen waren so ausgeführt, dass nach den Ergebnissen der o. g. Untersuchungen eine Trennung zu erwarten war.

Die Bewertung des Ankoppelverhaltens der untersuchten Additive und Baustoffe erfolgte indirekt anhand der Entwicklung der Oberflächentemperatur. Dazu wurden Probekörper mit identischen Abmessungen 40 mm x 40 mm x 160 mm angefertigt und in einer Labormikrowelle mit einer Leistung von 750 W für insgesamt 20 Minuten in statischer Lagerung behandelt. Der Mikrowellenprozess wurde sowohl hinsichtlich der verwendeten Gerätetechnik als auch der Prozessdurchführung als sogenannter „IAB-Standardprozess“ normiert.

Bei den Untersuchungen der Suszeptoren bestanden die Probekörper aus Dihydrat, das nahezu mikrowellentransparent ist. Dem Baugips als Ausgangsmaterial der Dihydratprismen wurden vor der Herstellung der Prismen (Wasser-Gips-Wert von 0,6) bestimmte Mengen an Suszeptoren zugegeben. Die Prismen lagerten bis zum Erreichen der Ausgleichsfeuchte im Labor. Hinsichtlich der Porosität und des Gesamtwassergehalts dürften die Probekörper identisch sein. Variabel sind die Suszeptorart und -menge, deren Einfluss ermittelt werden sollte. Die aus den Fliesenklebern bzw. den Baustoffen hergestellten Prismen wurden vor der Mikrowellenbehandlung bis zur Massekonstanz getrocknet.

Die Versuche zur Trennung mehrschichter Stoffverbünde der Variante 2 (Bild 1) erfolgten an Platten (150 mm x 150 mm x 40 mm) aus Beton, Kalksandstein, Porenbeton und Ziegel. Darauf wurde die mit einem Suszeptor modifizierte Schaltschicht appliziert, auf die der Gipsputz folgte. Im Falle der Variante 3 wurde die Schaltschicht entweder direkt auf die Platten oder auf die Fliese aufgetragen. Zusätzlich kam hier eine Gipskartonplatte als Träger zum Einsatz. Generell wurden handelsübliche Fliesenkleber verwendet.

Die Temperaturmessung erfolgte diskontinuierlich mittels einer außerhalb der Prozesskammer angeordneten Infrarot-Kamera: in einem zeitlichen Abstand von 60 Sekunden in den ersten 10 Minuten und von 120 Sekunden bis zum Ende der Behandlungsdauer. Sowohl die maximale als auch die mittlere Oberflächentemperatur wurden über die Gesamtprozessdauer erfasst. Die für die exakte Temperaturmessung erforderlichen Emissionswerte der Baustoffe sind der Literatur entnommen.

Bild 2: Versuchsaufbau mit Gipsprobekörper

Bild 3: Gemessenes Temperaturfeld mit Markierung der Maximaltemperatur

Zusätzlich zu den Temperaturmessungen wurden der durch die Erwärmung bedingte Masseverlust der untersuchten Prüfkörper und die Rohdichten vor und nach der Behandlung ermittelt.

3 Ergebnisse zum Verhalten der Ausgangskomponenten

3.1 Suszeptoren

Bei den untersuchten Suszeptoren handelt es sich um unterschiedliche Graphite, Graphene, Eisenoxide, Siliciumcarbide und verschiedene Zusätze, von denen auf Grund ihrer Zusammensetzung oder durch Ergebnisse früherer Untersuchungen eine gute Mikrowellenabsorption erwartet wurde. Die Suszeptorzugabe betrug 5 Masse-% mit Ausnahme der Graphene, die wegen ihrer sehr geringen Schüttdichte und ihrer großen inneren Oberfläche teilweise nur in einem Prozentsatz von 0,2 Masse-% zugegeben werden konnten. Aus den Messungen der Oberflächentemperaturen, die als Maß für die Mikrowellenabsorption dienten, ist eine deutliche Differenzierung der Einflüsse der verschiedenen Zusätze abzulesen (Bild 4):

- Die mit Graphiten dotierten Proben erreichen die höchsten Temperaturen von maximal
  600 °C. Besonders geeignet ist der Leitfähigkeitsgraphit mit einer mittleren Partikelgröße um 25 µm. Die Blähgraphite bleiben nahezu ohne Wirkung auf die Temperatur.
- Eine Varietät der untersuchten Graphene bewirkt ebenfalls eine Temperaturerhöhung.
- Eine deutliche Erwärmung findet auch bei den mit Magnetit versetzten Prismen statt. Hämatithaltige Prismen liegen im Bereich des Referenzmaterials ohne Suszeptorzugabe.
- Die anderen Zusätze, einschließlich des SiC, bleiben ohne Wirkung.

Der Einfluss der Zusatzmenge auf die Oberflächentemperaturen ist für den Leitfähigkeitsgraphit im Bild 5 dargestellt. Danach reicht eine Zugabemenge von 4 bis 5 Masse-% aus, um hohe Temperaturen zu erreichen. Die Steigerung auf 10 Masse-% führt zu keinem weiteren Anstieg.

Der in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur auftretende Masseverlust nimmt mit steigender Temperatur stetig zu (Bild 6). Er ist auf die Entwässerung des Dihydrats, aus dem die Probekörper bestanden, zurückzuführen. Die vollständige Entwässerung wird bei Temperaturen von 400°C bis 500 °C erreicht. Der gemessene Masseverlust entspricht in etwa dem Kristallwassergehalt des Dihydrats.

Bild 4: Übersicht über die Wirkung verschiedener Additive bei einer Dosierung von 5 Masse-%

Bild 5: Abhängigkeit der Oberflächentemperatur von der Dosierung des Suszeptors

Bild 6: Abhängigkeit des Masseverlusts der mit Additiven versetzten Dihydratprobekörper von der Oberflächentemperatur

Infolge der Entwässerung kommt es zu einem Festigkeitsverlust der Probekörper bis hin zur völligen Zerstörung. Allerdings ist die erforderliche Behandlungsdauer mit bis zu 20 Minuten relativ hoch.

3.2 Wandbaustoffe und Natursteine

Bei den untersuchten Materialien gibt es erheblich Unterschiede im Verhalten bei der Mikrowellenbehandlung. Die Hartbrandziegel, der Basalt und der Granit erwärmen sich stark, wohingegen sich Weichbrandziegel, Kalksandstein, Porenbeton, Betone, mit Ausnahme des haufwerksporigen Betons, Fliesen und Terrakotta sowie die beiden untersuchten Sandsteine nur wenig erwärmen (Bild 7). Parallel dazu sind die Differenzen zwischen der maximalen und der mittleren Oberflächentemperatur bei den sich stark erwärmenden Baustoffen deutlich höher als bei den sich wenig erwärmenden Materialien (Bild 8). Vereinfacht betrachtet können die untersuchten Baustoffe in zwei Gruppen unterteilt werden. Bei Gruppe 1 bleibt die Temperaturdifferenz unter 100 K, bei Gruppe 2 beträgt sie mehr als 100 K. Der Beton, der aus einer Gehwegplatte geschnitten wurde, nimmt eine Zwischenstellung ein.

Der Masseverlust infolge Mikrowellenbehandlung ist ebenfalls sehr unterschiedlich (Bild 9). Die Baustoffe, die gebundenes Wasser in ihrer Struktur enthalten, geben dieses bei der Erwärmung ab. Die Materialien, die bei ihrer Herstellung bzw. Genese bereits hohen Temperaturen ausgesetzt waren, verlieren kaum an Masse. Eine Grenze könnte hier bei 0,5 % gezogen werden.

Bild 7: Übersicht zur Erwärmung verschiedener Baustoffe bei Mikrowellenbehandlung (Betonprisma aus Gehwegplatte geschnitten, Sandstein 1 – kieselig gebunden, Sandstein 2 - kalkgebunden)

Bild 8: Differenzen zwischen der maximalen und der mittleren Oberflächentemperatur verschiedener Baustoffe bei Mikrowellenbehandlung

Bild 9: Masseverlust der Materialien infolge Mikrowellenbehandlung

In der Literatur werden verschiedene Arten des Versagens, die bei der Behandlung von Gesteinen oder Betonen in der Mikrowelle wirken, beschrieben [4], [5]. Einerseits kommt es zu einer inhomogenen Erwärmung zwischen Kern und Materialoberfläche und zusätzlich zwischen Bestandteilen mit unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften. Andererseits kann die Erwärmung zu Zersetzungsprozessen im Probeninneren führen, bei denen Gase – vorzugsweise Wasserdampf, aber auch Kohlendioxid – entstehen. Die Temperaturdifferenzen können als Maß für die inhomogene Erwärmung, die bei einer Mikrowellenbehandlung typischerweise auftritt [6], angesehen werden. Im Fall der Entstehung gasförmiger Zersetzungsprodukte wirken diese nur dann zerstörend, wenn ein dichtes Gefüge vorliegt, aus dem das Gas nicht entweichen kann. Beide Vorgänge verursachen Spannungen, die zu einem Versagen führen können. Bei den Hartbrandziegeln, dem Basalt und dem Granit könnte die inhomogene Erwärmung als Ursache für das Versagen angesehen werden, da bei diesen Materialien eine Rissbildung auftrat. Zusätzlich war in einigen Fällen eine vollständige Schmelzphasenbildung im Kern der Baustoffe zu beobachten, in deren Folge sich ein Hohlraum bildete. Der Kalkstein ist ein Beispiel für die Entstehung von gasförmigen Zersetzungsprodukten. Bei maximalen Oberflächentemperaturen von 570 °C können im Probeninneren durchaus Temperaturen um 700 °C vorliegen, so dass die Zersetzung von Calcit beginnt. Die beobachtete Rissbildung deutet auf diesen Schadensmechanismus hin. Der gemessene Masseverlust ist allerdings vergleichsweise gering. Weitere Beispiele sind der Zementstein und die Betone, bei denen infolge der Erwärmung ein Teil des chemisch gebundenen Wassers freigesetzt wird. Bei den sehr dichten, ultrahochfesten Betonen führt das zu einem explosiven Versagen, weil der Wasserdampf nicht entweichen kann. Dagegen bieten der Zementstein und der Beton aus der Gehwegplatte aufgrund ihrer hohen Porosität ausreichend Ausweichmöglichkeiten für den Wasserdampf.

3.3 Trennung von mehrschichtigen Baukonstruktionen

Die Entfernung von Gipsputz auf einem tragenden Untergrund ist nach den vorliegenden Ergebnissen vergleichsweise einfach möglich, wenn der Gipsputz durch die Zugabe eines Suszeptors modifiziert wird, wie in Bild 1 als Variante 1 dargestellt. Beim Einsatz der schwarzen Graphite als Additive tritt eine starke Überfärbung des weißen Putzes auf. Ob graue bis schwarze Gipsputze von den Gipsherstellern bzw. Endanwendern toleriert würden, ist fraglich.

Die zweite Variante der Abtrennung eines Gipsputzes vom Untergrund stellt das Aufbringen der Schaltschicht dar, welche die Aufgabe einer Sollbruchstelle bei der Mikrowellenbeanspruchung übernimmt. Bei dieser Variante wird die Farbe des Gipsputzes nicht verändert. Für alle untersuchten Probekörper konnte ein Trennerfolg nachgewiesen werden. Nur geringe Mengen an Gipsputz, höchstens 20 %, verblieben auf dem Untergrund und konnten durch eine nochmalige Behandlung ebenfalls abgetrennt werden. Die Behandlungsdauer für die vollständige Abtrennung betrug in Abhängigkeit vom Wandbaustoff im Mittel 100 Sekunden für den Gips-Hochlochziegel-Probekörper und 660 Sekunden für den Gips-Beton-Probekörper. Die Ursachen dieser zeitlichen Differenzen könnten neben unterschiedlichen Haftzugfestigkeiten der

Verbünde auch in der differenten Absorption der eingestrahlten Energie durch die Wandbaustoffe selbst liegen.

Bild 10: Probekörper mit Gipsputz vor (oben) und nach der Mikrowellenbehandlung (unten)

Bei den Untersuchungen zur Entfernung der Fliesen konnte ebenfalls ein Trennerfolg für alle untersuchten Varianten nachgewiesen werden, unabhängig davon ob sich die Schaltschicht direkt auf dem Baustoff oder auf der Fliese befand. Es wurde eine vollständige und glatte Trennung mit einem hörbaren akustischen Geräusch erzielt. Die notwendige Behandlungsdauer lag im Mittel zwischen 62 und 76 Sekunden. Von den Referenzprobekörpern ohne Suszeptorzugabe war ein Abtrennen der Fliesen nicht möglich.

Bild 11: Probekörper mit Fliesen vor (oben) und nach der Mikrowellenbehandlung (unten)

4. Zusammenfassung und Ausblick

Materialverbunde, wie sie in modernen Gebäuden auftreten, stellen eine wesentliche Grundlage für innovative Werkstoffe dar und können das Recycling von Bau- und Abbruchabfällen erschweren. In experimentellen Untersuchungen sollte deshalb überprüft werden, inwieweit eine Mikrowellenbehandlung geeignet ist, solche Verbunde zu trennen. Als Untersuchungsgegenstand wurden auf Betonen oder Wandbaustoffen aufgetragene Gipsputze sowie Fliesen gewählt. Eine zwischen den tragenden Baustoffen und den Ausbaustoffen angeordnete Schaltschicht absorbiert die Mikrowelle und wird dadurch erwärmt. In einem mehrstufigen Versuchsprogramm wurde ermittelt, dass sich bestimmte Graphite gut für die Realisierung einer derartigen Schaltschicht eignen. Bei den Untersuchungen zur Abtrennung des Putzes kamen diese Graphite zum Einsatz. Nach deren Applikation auf der Wandoberfläche erfolgte der Putzauftrag. Bei den Fliesen wurde die Schaltschicht entweder direkt auf den Untergrund oder auf die Oberfläche des Fliesenklebers appliziert. Bei allen so präparierten Versuchsmustern konnte der Ausbaustoff durch eine Mikrowellenbehandlung vom Untergrund getrennt werden. Bei Versuchsmustern ohne Schaltschicht wurde keine Trennung erreicht.

Untersuchungen in einer „In-plant“-Demonstratoranlage bestätigten die Laborergebnisse in vollem Umfang. Der Gipsputz löste sich in groben Bruchstücken von den Wandbaustoffen, die selbst unbeschädigt blieben, ab. Die Fliesen verloren ebenfalls die Haftung zum Untergrund und wurden nur noch vom Fugenmörtel in ihrer Position gehalten. Die Fliesenuntergründe blieben unbeschädigt. Als nächste Forschungsaufgaben stehen die Entwicklungen weiterer Rezepturen für die

Schaltschicht und der Aufbau eines „In-place“-Demonstrators, der sich für den direkten Einsatz in Gebäuden eignet, im Mittelpunkt der Entwicklung.

Das Projekt wird im Rahmen der BMBF-Maßnahme „r³“ – Innovative Technologien für Ressourceneffizienz – Strategische Metalle und Mineralien gefördert. Projektpartner sind die Bauhaus-Universität Weimar, das F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Weimar, das Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT Pfinztal, die Baumit GmbH, Bad Hindelang, die AMG GRAPHITE/Graphit Kropfmühl GmbH, Hauzenberg und die MUEGGE GmbH, Reichelsheim.

Weitere Informationen zum Projekt unter *www.r3-innovation.de/de/16095.*

5. Literatur

[1] Debonding on Demand. Bericht zum Verbundvorhaben. Förderkennzeichen PB 2090. Teltow 2009.

[2] Leijonmarck, S.: Electrically Induced Adhesive Debonding. Licentiate Thesis. Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm 2010.

[3] Buttress, A. J.; Jones, A.; Sam Kingman, S. W.: Microwave processing of cement and concrete materials – towards an industrial reality? Cement and Concrete Research Vol. 68 (2015), pp.112–123.

[4] Lippiat, N.: Investigation of fracture porosity as the basis for developing a concrete recycling process using microwave heating. Thesis, Université de Toulouse, Institut National Polytechnique de Toulouse. 2013.

[5] Haque, K. E.: Microwave energy for mineral treatment processes —a brief review. Int. J. Miner. Process. Vol. 57 (1999), pp. 1–24.

[6] Peinsitt, T.; Kuchar, F.; Hartlieb, P.; Moser, P.; Kargl, H.; Restner, U.; Sifferlinger,N. A.: Microwave heating of dry and water saturated basalt, granite and sandstone. Int. J. of Mining and Mineral Engineering, Vol.2 (2010), No.1, pp.18–29.

[7] Hartlieb, P.; Leindl, M.; Kuchar, F.; Antretter, T.; Moser, P.: Damage of basalt induced by microwave irradiation. Minerals Engineering, Vol. 31 (2012) pp. 82–89.

[8] Meisels, R.; Toifl, M.; Hartlieb, P.; Kuchar, F.; Antretter, T.: Microwave propagation and absorption and its thermo-mechanical consequences in heterogeneous rocks. International Journal of Mineral Processing 135 (2015), pp. 40–51.

[9] Jerby, E.; Meir, Y.; Faran, M.; Basalt Melting by Localized-Microwave Thermal-Runaway Instability. 14th International Conference on Microwave and High Frequency Heating, AMPERE-2013. Nottingham, UK, September 2013.

[10] Chen, T. T.; Dutrizac, J. E.; Haque, K. E.; Wyslouzil, W.; Kashyap, S.: Relative transparency of minerals to microwave radiation, Canadian Metallurgical Quarterly, 23(3), (1984) ,
pp. 349–351.

[11] Kingmann, S. W.; Rowson, N. A.: Microwave treatment of minerals – a review. Minerals Engineering, Vol. 11 (1998), No. 11, pp. 1081–1087.

[12] Kingman, S. W.; Vorster, W.; Rowson, N. A.: The influence of mineralogy on microwave assisted grinding. Minerals Engineering, Vol. 13 (2000), No. 3, pp. 313–327.

[13] Kingman, S. W.: Recent developments in microwave processing of minerals. International Materials Review. February 2006.

[14] Kingman, S. W.; Jackson, K.; Bradshaw, S. M.; Rowson, N. A.; Greenwood, R.: An inverstigation into the influence of microwave treatment on mineral ore comminution. Powder Technology 146 (2004), pp. 176–184.

[15] Yasunaka, H. et al: Microwave irradiation technology for contaminated concrete surface. Demolition and Reuse of Concrete and Masonry, Chapman & Hall, London, 1988, S. 280–289.

[16] Gerlach, I. et al.: Removal of gypsum plaster by use of microwave. Proceedings of the Intenational Conference “Sustainable Concrete Construction” held at the University of Dundee, 9.–14. Sept. 2002.

[17] Melcher, A.; Umminger, M.; Kayser, T.; Link, G.; Haist, M.; Müller, H. S.; Jelonnek, J.: Microwave-Assisted Ablation of Contaminated Concrete Surfaces – Modeling, Simulation and Experiments. 14th Seminar Computer Modeling in Microwave Engineering & Applications, Bayreuth, Germany, March 5–6, 2012.

[18] Buttress, A. J.; Jones,D. A.; Dodds, C.; Dimitrakis, G.; Campbell, C .J.: Dawson, A.; Kingman, S.W.: Understanding the scabbling of concrete using microwave energy. Cement and Concrete Research Vol. 75 (2015), pp. 75–90.

[19] Akbarnezhad, A.: Microwave Assisted Production of Aggregates from Demolition Debris. Thesis submitted for the Degree of Doctor of Philosophy. Department of Civil Engineering National University of Singapore. 2010.

[20] Akbarnezhad, A.; Ong, K. C. G.; Zhang, M. H.; Tam, C. T.; Foo, T. W. J.: Microwave-assisted beneficiation of recycled concrete aggregates. Construction and Building Materials Vol. 25 (2011), pp. 3469–3479.

[21] Bru, K.; Touzé, S.; Bourgeois, F.; Lippiatt, N.; Ménard, Y.: Assessment of amicrowave-assisted recycling process for the recovery of high-quality aggregates from concrete waste. International Journal of Mineral Processing Vol. 126 (2014), pp. 90–98.

[22] Noguchi, T.; Kitagaki, R.; Nagai, H.; Tsujino, M.: Completely recyclable concrete of aggregate-recovery type by using microwave heating technology. 2nd International RILEM Conference on Progress of Recycling in the Built Environment. RILEM Publications SARL 2011, pp. 333–343.

[23] Choi, H.; Lim, M.; Choi, H.; Kitagaki, R.; Noguchi, T.: Using Microwave Heating to Completely Recycle Concrete. Journal of Environmental Protection, 2014, No. 5, pp. 583–596.

[24] Jaecheol A.: Microwave dielectric heating to disassemble a modified cementitious joint. Materials and Structures Vol. 46 (2013), pp. 2077–2090.

[25] Pejman Nekoovaght Motlagh: An investigation on the influence of microwave energy on basic mechanical properties of hard rocks. Master Thesis. Concordia University Montreal, 2009.

[26] Meisels, R.; Toifl, M.; Hartlieb, P.; Kuchar, F.; Antretter, T.: Microwave propagation and absorption and its thermo-mechanical consequences in heterogeneous rocks. International Journal of Mineral Processing, Vol. 135 (2015), pp. 40–51.

Authors: Martirena F., Lichtblau S., Middendorf B., Linsel S.

Improvement of the Coarse Fraction of Recycled Concrete Aggregate to Produce a Durable Concrete Made Entirely with Recycled Aggregates

1. Introduction

It is estimated that today's world concrete production is about 6 billions tons per year. The aggregates represent approximately 60-75% of the weight of concrete. They are in principle "filler" materials that extend the costly Portland cement in concrete but also provide it with better dimensional stability and wear resistance. [1]

Large amounts of construction & demolition wastes, C&D, are available in industrialized countries due to the continue process of upgrading infrastructure and refurbishing of existing buildings. In developing countries, on the contrary, the sources of C&D are related to the occurrence of frequent disasters such as hurricanes or earthquakes that destroy part of the existing infrastructure. The scarcity of natural aggregates is prompting for solutions to increase the share of recycled materials in concrete, and also to broaden the use of concrete made with recycled material to mainstream applications.[2–5]

The presence of Recycled Concrete Aggregates, RCA influences the mechanical properties of Recycled Aggregates Concrete, RAC. Concrete compressive strength decreases with the increase of the RCA. With a RCA replacement ratio of 100%, the reduction is between 12 and 25%. The main reasons for this performance are an increased concrete porosity and a weak aggregate–matrix interface bond. Adjusting the water/cement ratio could help increasing the strength.[6]

Processing of recycled concrete aggregates commercially produces smoother spherical particles than those produced in the laboratory, which improves concrete workability. The aggregate toughness test results, based on the Los Angeles degradation test, indicate that the percentage loss of the recycled concrete aggregate is within the acceptable limit of 50% for structural applications, irrespective of its origin. [7–9]

A research team assembled between scientists of the *Universidad Central de las Villas*, Cuba, the University of Applied Sciences at Karlsruhe and the University of Kassel has developed an alternative to traditional methods to improve the quality of coarse aggregate. The procedure consists of encapsulation of the fraction 4/8 mm of coarse RCA with a layer of cement paste. [10]

This paper presents the results of a research project to produce structural concrete made with 100% RCA. RCA were produced by recycling the wastes of a ready mix concrete plant.

2. Experimental work

2.1 Raw materials

The RCA used in the study is the waste of a ready mix concrete plant. This plant normally produces concrete having strength around 25-35 MPa, and the wasted material does not comply with standards, so it is supposedly under these strength values. The aggregates used in parent concrete are calcareous and Portland cement commonly used is of type I, 35 MPa at 28 days, according to EN 196. Concrete pieces were crushed and brought to a desired particle size.

As a reference, natural aggregate, NA, was used to cast concrete and compare. Table #1 presents the characterization of the RCA and NA. Figures 1 and 1a present the particle size distribution of both RCA and NA.

Table #1
Physical properties of aggregates

	RCA 0-5mm	RCA 5-9mm	RCA 9-19mm	NA 0-5mm	NA 5-9mm	NA 9-19mm
Current density (kg/dm³)	2,15	2,0	2,17	2,55	2,63	2,54
Water absorption [%]	9,21	10,78	7,48	2,07	3,16	1,72
Bulk density [kg/dm³]	1,45	1,21	1,11	1,63	1,50	1,53
Fines <0,074mm [%]	7,26	1,0	0,31	4,27	1,74	2,86

In order to improve the properties of RCA, the fraction 5-9 mm of the coarse aggregate was coated with a thin film of cement. Two types of binder were tested: (i) Ordinary Portland Cement P-35 (CEM I 32.5 N) and (ii) Portland Pozzolan Cement with 15% Pozzolan PZ-35 (CEM II 32.5 N). The total amount of cement used for coating was reduced to a minimum for cost reasons. Trials were made with 34 kg/m3 of concrete, 51 kg/m3 of concrete and 68 kg/m3 of concrete. After coating, the material was cured for 7 days, covered by humid towels to ensure an uninterrupted hydration process.

Figure 1: Particle size distribution of recycled concrete aggregates

Figure 1a: Particle size distribution of natural aggregates

Concrete was cast with RCA encapsulated with the two binders used. Four concrete series were cast: RAC, RAC-E (51kg/m^3), RAC-E (68kg/m^3) and as control series NAC. To avoid the absorption of the mixing water by the RA, they were soaked for 10 min with the previously determined 10 min water absorption capacity. The slump of concretes were determined according to the Cuban Standard NC 174: 2002; normally in a range of 10-20 cm. Table #2 presents the mix design used and all properties upon casting.

Table #2
Concrete mix designs

	kg/m^3							
	Cement	9-19 mm	5-9 mm	5-9 mm	water	w/c	SP [%]	Slump [cm]
RAC	385	402	425	628	173	0,45	0,3	12
RAC-E	385	402	425	628	173	0,45	0,7	16
NAC	349	801	438	583	157	0,45	1,0	10

The concrete series were subjected to the following experimental program:

- Aggregates: water absorption of the aggregates, following the code DIN 52099:2005 and DIN EN 1744-1:2009+A1:2012
- Concrete: slump following the Cuban standard Cuban Standard NC 174: 2002. Compressive strength following the Cuban standard NC 724:2009
- Measurement of air permeability of concrete cores using the Torrent method: it measures the coefficient of air-permeability Kt with the PermeaTORR instrument. The coefficient of air-permeability Kt (10-16 m^2) is calculated as function of the increase in pressure recorded in the measuring chamber. [11]

3. Discussion of results

3.1 Water absorption of aggregates

Table #3 presents the results of water absorption. The first line presents the values of water absorption after encapsulation, and the line below presents the reduction in relation to the non encapsulated material. The highest reduction is obtained when Portland pozzolan cement PZ is used, and the quantity oscillates between 50-70 kg/m^3 of concrete. These were the dosages used for concrete casting.

Table #3
Water absorption and reduction after coating

series	P35-68	P35-51	PZ-68	PZ-51
Water absorption [%]	8,42	8,97	7,83	7,59
Reduction [%]	21,89	16,79	27,37	29,6

3.2 Impact of encapsulation in concrete

Figure 2 presents the values of compressive strength of all concrete series tested in this research at the age of 7 and 28 days. NAC reached the highest 28 days compressive strength (32 MPa). RAC-E (51 kg/m³) and RAC-E (68 kg/m³) reached strength close to 30 MPa, with a 6% difference to NAC. RAC concrete, however reached a strength of 22 MPa; thus the impact of encapsulation was a strength increase of 27%.

Figure 2: Compressive strength in MPa at 7 and 28 days

3.3 Preliminary assessment of durability

Concrete at the age of 28 days was subjected to a test program to forecast durability. The experimental protocol consisted air permeability Torrent and the idea was to assess the impact of encapsulation on the permeability of the concrete matrix. Figure 3 presents the results. The air permeability of RAC made with encapsulated aggregate was reduced to a half compared with RAC with no encapsulation. This improvement is attributed to improvement at the Interface Transition Zone, ITZ, through cement coating.

Air permeability of NAC is however half of the best result obtained via encapsulation, so extra measures need to be implemented if durability needs to be guaranteed.

Figure 3: Air permeability Torrent in the concrete series evaluated

4. Conclusions

- Encapsulation of the coarse fraction 5-9 of RCA can lead to improving the properties of the aggregates and the performance of concrete. A reduction of 27% in water absorption is reported. The best choice of cement for encapsulation is a Portland pozzolan cement.
- The strength of RAC is increased in the same proportion (27%) when encapsulated aggregates are used. When compared with NAC the 28 days strength are within the same range, meaning that it is possible to produce structural concrete with 100% RCA, with the only implementation of the encapsulation technique.
- Encapsulation brings about an improvement of the concrete matrix in RAC made with encapsulated aggregates; air permeability of RAC made with encapsulated aggregate was reduced to a half compared with RAC with no encapsulation. This is attributed to improvement at the Interface Transition Zone, ITZ that is improved with cement coating.

- Air permeability of NAC is however half of the best result obtained via encapsulation, so extra measures need to be implemented if durability needs to be guaranteed

Acknowledgements

The authors want to thank the Alexander von Humboldt Foundation (www.avh.de) for its kind support to this project.

References

[1] K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, Eco-efficient cements: POtential, economically viable solutions for a low CO2, cement based materials industry, 2016.

[2] J. Xiao, W. Li, Y. Fan, X. Huang, An overview of study on recycled aggregate concrete in China (1996-2011), Constr. Build. Mater. 31 (2012) 364–383. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.074.

[3] A. Rao, K.N. Jha, S. Misra, Use of aggregates from recycled construction and demolition waste in concrete, Resour. Conserv. Recycl. 50 (2007) 71–81. doi:10.1016/j.resconrec.2006.05.010.

[4] J.M. Khatib, Properties of concrete incorporating fine recycled aggregate, Cem. Concr. Res. 35 (2005) 763–769. doi:10.1016/j.cemconres.2004.06.017.

[5] M. Malešev, V. Radonjanin, S. Marinković, Recycled concrete as aggregate for structural concrete production, Sustainability. 2 (2010) 1204–1225. doi:10.3390/su2051204.

[6] P.S. Lovato, E. Possan, D.C.C.D. Molin, Â.B. Masuero, J.L.D. Ribeiro, Modeling of mechanical properties and durability of recycled aggregate concretes, Constr. Build. Mater. 26 (2012) 437–447. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.06.043.

[7] M. Etxeberria, E. Vázquez, A. Marí, M. Barra, Influence of amount of recycled coarse aggregates and production process on properties of recycled aggregate concrete, Cem. Concr. Res. 37 (2007) 735–742. doi:10.1016/j.cemconres.2007.02.002.

[8] E. Pavón, M. Etxeberria, N.E. Díaz, Estudio de la aplicabilidad del hormigón con árido grueso reciclado en La Habana, Cuba, Mater. Construcción. 62 (2012) 431–441. doi:10.3989/mc.2012.63210.

[9] S.C. Kou, C.S. Poon, M. Etxeberria, Influence of recycled aggregates on long term mechanical properties and pore size distribution of concrete, Cem. Concr. Compos. 33 (2011) 286–291. doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.10.003.

[10] T. Castano-Cardoza, S. Linsel, A. Alujas-Diaz, R. Orozco-Morales, J.F. Martirena-Hernández, Influence of very fine fraction of mixed recycled durability of mortars and concretes, Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia. (2016) 4–8.

[11] F. Jacobs, A. Leemann, T. Teruzzi, R. Torrent, E. Denarie, Specification and site control of the permeability of the cover concrete : The Swiss approach Dedicated to Professor Dr . Bernhard Elsener on the occasion of his 60th birthday, Mater. Corros. 63 (2012) 1127–1133. doi:10.1002/maco.201206710.

Autors:

Fernando Martirena	f.martirena@enet.cu	Carretera Camajuani km 5. Santa Clara. Cuba
Sandra Lichtblau	smarina@uclv.cu	Moltkenstr. 30 76133 Karlsruhe, Germany
Bernhard Middendorf	middendorf@uni-kassel.de	Mönchebergstr. 7, Kassel, Germany
Stefan Linsel	stefan.linsel@hs-karlsruhe.de	Moltkenstr. 30 76133 Karlsruhe, Germany

Weimann, K., Adamczyk, B.

Ökobilanzielle Bewertungen von Abbruch- und Aufbereitungsverfahren als Grundlage für ein optimiertes Baustoffrecycling

1. Einleitung

Die Wiederverwertung von Abfällen aus Abbruchmaßnahmen für die Gewinnung von RC- Baustoffen wird schon seit langem praktiziert. Während dem Bauschuttrecycling zu Beginn vor allem wirtschaftliche Überlegungen zugrunde lagen, rückten in den vergangenen Jahren zunehmend Aspekte des Umweltschutzes in den Vordergrund. Das Recycling von Baustoffen kann dabei sowohl durch die Einsparung von Deponieraumvolumen als auch durch die Substitution von natürlichen Materialien zur Ressourcenschonung beitragen. Aufgrund der großen Massenströme in diesem Bereich ist das Baustoffrecycling auch vor dem Hintergrund der angestrebten Steigerung der Ressourceneffizienz in Deutschland von besonderer Bedeutung [1].

Um das Wertstoffpotential in Baurestmassen optimal zu nutzen, wird ein möglichst hochwertiges Recycling angestrebt. Eine wichtige Voraussetzung hierfür ist die Trennung der unterschiedlichen Baustoffströme unter der Nutzung von optimierten Verfahrensweisen für Abbruch/Rückbau, Getrennthaltung und Aufbereitung, da Schad- oder Störstoffe die Materialeigenschaften des rezyklierten Baustoffs beeinträchtigen können. Ziel ist eine möglichst sortenreine Rückgewinnung der verschiedenen Materialien als Grundlage für ein optimiertes Baustoffrecycling.

Während sich Forschung und Praxis seit vielen Jahren mit der Herstellung von rezyklierten Gesteinskörnungen aus Altbeton befassen, rückte auch das Recycling von Gips in den letzten Jahren in den Fokus [2, 3]. Die Anwesenheit von Gips in rezyklierten Gesteinskörnungen aus Altbeton kann durch die Bildung voluminöser Mineralphasen zu Schädigungen am daraus hergestellten Beton führen, was eine frühzeitige Trennung der beiden Stoffströme Altbeton und Gips im Rahmen von Abbruch- bzw. Rückbaumaßnahmen besonders sinnvoll macht.

Der erforderliche Aufwand für Abbruch/Rückbau, Transport- und Lagerlogistik sowie die jeweiligen Aufbereitungsverfahren bedingt wiederum Umweltwirkungen wie Energieverbrauch und Emissionen, die dem beabsichtigten Umweltnutzen gegenüberstehen. In zwei im Rahmen des UFOPLAN durch das Umweltbundesamt geförderten Projekten wurden Möglichkeiten zur Gewinnung von rezyklierten Gesteinskörnungen aus Altbeton und zum Recycling von Gips aus Gipskartonplatten untersucht und im Vergleich zu den zu substituierenden Primärrohstoffen ökobilanziell bewertet [4, 5].

2. Ökobilanzielle Bewertungen im Baustoffrecycling

Ökobilanzen und ökobilanzielle Bewertungen erfassen und bewerten Umweltwirkungen, die bei der Herstellung, Nutzung und Entsorgung von Produkten entstehen [6]. Im Zuge einer solchen Ökobilanzierung werden sämtliche umweltrelevanten Entnah-

men aus der Umwelt (z.B. Rohstoffe, Energieträger) sowie Emissionen in die Umwelt (z.B. Abfälle, Kohlendioxidemissionen) und die damit verbundene Umweltbelastung durch das zu untersuchende System analysiert und anschließend, meist im Sinne einer Gegenüberstellung, bilanziert. Wichtig ist bei der Untersuchung der Umweltwirkungen die genaue Festlegung von Untersuchungsrahmen und Bezugsgrößen, damit letztendlich eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen den unterschiedlichen Materialien oder Produkten erreicht werden kann.

Ökobilanzielle Untersuchungen, die sich mit den Umweltaspekten der Aufbereitung von Baustoffen und beim Einsatz von rezyklierten Baustoffen als Substitute für Primärrohstoffe auseinandersetzen, gibt es schon seit einigen Jahren [7]. Vorteile durch das Recycling wie z.B. eine mögliche Senkung des Energieverbrauchs oder eine Reduzierung der Inanspruchnahme natürlicher Ressourcen und Flächen konnten schon in verschiedenen Studien festgestellt werden (z.B. [8]). Dennoch ist der Einsatz von rezyklierten Baustoffen nur dann möglich, wenn technische Funktionaltiät und Qualität des spezifischen Materials gesichert sind.

3 Ökobilanzielle Bewertung von Abbruch- und Aufbereitungsverfahren zur Gewinnung von rezyklierten Gesteinskörnungen aus Altbeton

In einer Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes wurden unterschiedliche Vorgehensweisen beim Abbruch und der anschließenden Bauschuttaufbereitung ökobilanziell bewertet [4]. Dazu wurden anhand von drei Modellgebäuden unterschiedlicher Größe und Materialzusammensetzung (Einfamilienhaus (EFH), Plattenbau (PB), Industriegebäude (IG)) Szenarien bzw. Verfahrensabläufe festgelegt, in denen der Abbruch unter dem Aspekt der Sulfatentfrachtung durch die Entfernung gipshaltiger Innenausbaumaterialien untersucht wurde. Für die ökobilanzielle Bewertung wurden vorhandene marktübliche Techniken für Abbruch und Bauschuttaufbereitung betrachtet. Dabei wurden die Umweltwirkungen des Abbruchs jedes Gebäudetyps in zwei Szenarien, sowohl mit als auch ohne selektive Schritte zur Entfernung von gipshaltigen Bauteilen, betrachtet und die sich daraus ergebenden sechs Szenarien einander gegenübergestellt [4].

Die ökobilanzielle Bewertung der unterschiedlichen Modellszenarien wurde mit Umberto®, einer Software für Stoffstrombetrachtungen und Ökobilanzierungen durchgeführt. Dabei wurden die Umweltwirkungen nach der Bewertungsmethode CML 2002 in den Wirkungskategorien Klimawandel, Landverbrauch, stratosphärischer Ozonabbau, Überdüngungspotential und Versauerungspotential evaluiert. Als funktionelle Einheit wurde eine Tonne rezyklierte Gesteinskörnung festgelegt. Die Daten für die Stoffströme wurden von Herstellern von Baumaschinen oder -werkzeugen sowie aus der Datenbank „Ecoinvent“ v2.2 übernommen [9]. Die Transportentfernungen wurden auf Basis von Literaturdaten und Angaben des statistischen Bundesamtes abgeschätzt [10].

Da die Herstellung von einer Tonne rezyklierter Gesteinskörnung als funktionelle Einheit gewählt wurde, sind die Systemgrenzen für die ökobilanzielle Bewertung entspre-

chend der „End-of-Life-Phase", Stufe C nach der europäischen Norm CEN/TC 350 festgelegt worden [11]. Die Bewertung und der Vergleich der sechs Szenarien umfassen folglich die folgenden Arbeitsschritte:

- Abbruch / Rückbau (C1)
- zugehörige Transporte (C2)
- Bauschuttaufbereitung (mobil oder stationär) (C3) und
- Entsorgung / Deponierung der Reststoffe (C4).

Die Ergebnisse der ökobilanziellen Bewertungen zeigten ein einheitliches Bild: die Umweltwirkungen in den Wirkungskategorien Klimawandel und Landverbrauch dominierten alle Szenarien. Im Gegensatz dazu ergab die Berechnung des Potentials für stratosphärischen Ozonabbau durchgängig so geringe Werte, dass in der Ergebnisdarstellung (Tabelle 1) auf diese Wirkungskategorie verzichtet wurde.

Tab. 1: Ergebnisse der Umweltwirkungen für selektiven Rückbau (SR) bzw. Konventionellen Abbruch (KA) der drei Modellgebäude, bezogen auf jeweils eine Tonne rezyklierte Gesteinskörnung

		Einfamilienhaus (EFH)	Plattenbau (PB)	Industriegebäude (IG)
Klimawandel [kg CO_2-Äq]	SR	46.17	18.43	17.31
	KA	58.81	22.05	23.45
Landverbrauch [m^2a]	SR	1.55	0.55	0.33
	KA	2.70	0.87	0.87
Versauerungspotential [kg SO_2-Äq]	SR	0.20	0.08	0.11
	KA	0.26	0.10	0.14
Eutrophierungspotential [kg NO_x-Äq]	SR	0.34	0.14	0.20
	KA	0.43	0.17	0.25

Während die Umweltwirkungen von Rückbau/Abbruch des Plattenbaus bzw. des Industriegebäudes sich in einer ähnlichen Größenordnung bewegten, zeigten die Umweltwirkungen in Bezug auf das Einfamilienhaus deutlich höhere Werte. Dies liegt vor allem daran, dass in diesem Modellgebäude auch Ziegelwände und damit vergleichsweise entsprechend weniger Beton enthalten sind. Da sich alle Umweltwirkungen auf die funktionelle Einheit der Gewinnung einer Tonne rezyklierte Gesteinskörnung aus Altbeton beziehen, wurden die berechneten Werte auf weniger Produktmasse bezogen und sind entsprechend höher.

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass der selektive Rückbau für alle drei Modellgebäude mit geringeren Umweltwirkungen verbunden war als die konventionelle Vorgehensweise. Detailanalysen der einzelnen Arbeitsschritte (C1-C4) zeigten, dass beim

selektiven Rückbau höhere Umweltwirkungen in allen Umweltkategorien zu verzeichnen waren. Dies lag primär an einem höheren Energieverbrauch der eingesetzten Baumaschinen. Demgegenüber war jedoch die Bauschuttaufbereitung nach selektivem Rückbau mit weniger Aufwand verbunden. Weiterhin fielen bei selektiver Vorgehensweise geringere Umweltwirkungen durch weniger zu deponierendes Material an. Wie erwartet waren die Transportentfernungen ein wichtiger Einflussfaktor in allen Szenarien.

Bei der Bewertung von rezyklierten Sekundärrohstoffen ist der Vergleich der Umweltwirkungen mit denen der substituierenden Primärrohstoffe von besonderer Bedeutung. In der durchgeführten Untersuchung zeigten die Umweltwirkungen, die aus der Herstellung von einer Tonne rezyklierte Gesteinskörnung aus den Modellgebäuden PB oder IG resultierten, im Vergleich mit den Umweltwirkungen der Gewinnung einer Tonne natürlicher Gesteinskörnung in der Wirkungskategorie Landverbrauch deutliche Vorteile [4]. Entsprechend können – in Abhängigkeit von den jeweiligen Rahmenbedingungen - durch die Nutzung von rezyklierten Gesteinskörnungen aus selektiven Abbrüchen infolge des reduzierten Landverbrauchs natürliche Ressourcen eingespart werden.

4 Ökobilanzielle Betrachtung des Recyclings von Gipskartonplatten

Der Gipsverbrauch ist in Deutschland in den letzten Jahrzehnten deutlich gestiegen. Diese Nachfrage wird derzeit durch Rauchgasentschwefelungsgips (REA-Gips) als Nebenprodukt aus der Kohleverstromung und durch die Gewinnung von Naturgips gedeckt. Aufgrund der stattfindenden Energiewende und zunehmenden Schwierigkeiten bei der Genehmigung von Gipsabbauflächen in Deutschland ist damit zu rechnen, dass die Nachfrage nach recyceltem Gips (RC-Gips) ansteigen wird. Da zudem der Einsatz von Gipsprodukten bereits in den vergangenen Jahrzehnten in vielen Ländern stark angestiegen ist (siehe Abbildung 1), nimmt in Abhängigkeit von der jeweiligen Lebensdauer auch der Anteil an Gips in Baurestmassen kontinuierlich zu.

Abb.1: Gipsverbrauch (Mio t/a) in Deutschland (links) und den Vereinigten Staaten von Amerika (rechts) [10, 12,13]

Bei der Verwendung von Gipsprodukten im Innenausbau stellen Gipskartonplatten den größten Anteil [5]. Im Gegensatz zu z.B. Gipsputzen können Gipskartonplatten durch selektive Rückbauschritte vergleichsweise unaufwändig zurückgebaut werden. Eine separate Erfassung auf der Baustelle ist daher in den meisten Fällen gut möglich. Aufgrund der guten Trennbarkeit dieser Baumaterialien von anderen Reststoffen ist dieser Stoffstrom gut als Ausgangsmaterial für ein Gipsrecycling geeignet [14].

In Europa werden für das Recycling von Gipsabfällen sowohl stationäre als auch mobile Anlagen eingesetzt, die über unterschiedlich komplexe Aufbereitungstechniken verfügen. Gipskartonplatten, als besonders wichtiges Verbrauchsegment, sind gleichzeitig die wichtigste potentielle Versorgungsquelle für das Gipsrecycling. In Deutschland werden derzeit zwei stationäre Anlagen für die Aufbereitung von Gipskartonplatten zu RC-Gips betrieben. Ein vereinfachtes Ablaufschema für die Technik der stationären Gipsaufbereitung ist in der nachfolgenden Abbildung 2 dargestellt. Für die Verwertung der aufbereiteten RC-Gipse in der Gipsproduktion sind Qualitätsanforderungen festgelegt. Im Rahmen einer vom Umweltbundesamt geförderten Studie wurde der aktuelle Stand des Gipsrecyclings in Deutschland und in ausgewählten anderen europäischen Staaten erfasst und das Recycling von Gipskartonplatten in zwei Szenarien ökobilanziell bewertet und mit den Umweltwirkungen der Gewinnung von Naturgips sowie von REA-Gips verglichen [5].

Abb.2: Vereinfachtes Schema für die Gipsaufbereitung

Als Software wurde wiederum Umberto® verwendet, um die Wirkungskategorien Klimawandel, Landverbrauch (total), Landtransformation, stratosphärischer Ozonabbau, Ressourcenverbrauch (ADP), Eutrophierungs- und Versauerungspotential zu evaluieren. Die Gewinnung von einer Tonne Gips wurde als funktionelle Einheit festgelegt. Die Daten für Sachbilanz und Stoffstrommodellierungen wurde in Zusammenarbeit mit Recyclern und Anlagenherstellern durchgeführt. Weitere Sachbilanzdaten wurden aus Konsistenzgründen primär aus der Datenbank ecoinvent 3.1 entnommen. Der geographische Bezug war Deutschland unter Nutzung der entsprechenden Datensätze (z.B. Strommix Deutschland).

Die Systemgrenzen der ökobilanziellen Bewertung der Herstellung einer Tonne RC-Gips sind in der nachfolgenden Abbildung 3 dargestellt. Es wurden zwei Szenarien berechnet, Szenario RC 100 beinhaltet eine Gesamttransportdistanz von 100 km, Szenario RC 200 enthält insgesamt 200 km Transportstrecken mit den zugehörigen Umweltwirkungen. Als weiterer Verfahrensschritt nach der Aufbereitung und dem Transport zum gipsverarbeitenden Betrieb wurde die Trocknung des Materials im Gipswerk einbezogen, da sich die Feuchtegehalte von RC-Gips, Naturgips und REA-Gips klar unterscheiden und das Ergebnis der Umweltwirkungen der Gipsherstellung beeinflussen.

Abb. 3: Untersuchungsrahmen für die ökobilanzielle Bewertung der Produktion von RC-Gips

Der Untersuchungsrahmen für die Generierung einer Tonne Naturgips beinhaltete die Förderung an der Lagerstätte, den Transport zum gipsverarbeitenden Betrieb, die Trocknung des Materials, den Transport zur Baustelle sowie den Reststofftransport zur Deponie und die Deponierung. Die Systemgrenzen für die Gewinnung von REA-Gips umfasste den Transport zum gipsverarbeitenden Betrieb, Trocknung, den Transport zur Baustelle sowie den Reststofftransport zur Deponie und die Deponierung.

Die Ergebnisse der ökobilanziellen Betrachtung zeigten, dass die Wirkungskategorien Klimawandel, Versauerungspotential, stratosphärischer Ozonabbau und Landverbrauch (total) signifikant von den Transportentfernungen beeinflusst werden. Im Gegensatz dazu wurde das Eutrophierungspotential maßgeblich vom Energieverbrauch (Strommix Deutschland) während des Gipsrecyclings bestimmt. Die Ergebnisse für die Wirkungskategorien Ressourcenverbrauch (ADP) und Landtransformation wurden wiederum von der Förderung des Naturgipses bestimmt. Die prozentualen Unterschiede zwischen der Herstellung von RC-Gips und Naturgips bzw. REA-Gips in den verschiedenen Umweltkategorien sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tab. 2: Vergleich zwischen den Umweltwirkungen der Herstellung einer Tonne RC-Gips (unter Berücksichtigung von Gesamttransportstrecken von 100 bzw. 200 km) und denen der Herstellung einer Tonne Naturgips bzw. REA-Gips

	Unterschied zu Naturgips		Unterschied zu REA-Gips	
	RC 100	RC 200	RC 100	RC 200
Klimawandel	-5%	23%	-27%	-7%
Versauerungspotential	-42%	-19%	-23%	8%
Eutrophierungspotential	64%	87%	27%	45%
stratsophärischer Ozonabbau	-36%	-13%	-37%	-14%
Ressourcenverbrauch	-96%	-96%	32%	50%
Landtransformation	-87%	-80%	-60%	-41%
Landverbrauch (total)	-30%	-8%	-24%	1%

Im Vergleich mit Naturgips und REA-Gips kann festgestellt werden, dass die durchgeführte ökobilanzielle Bewertung von RC-Gipsen insgesamt mit geringeren Umweltwirkungen verbunden ist. In Hinblick auf die Wirkungskategorie Klimawandel zeigt sich der große Einfluss, den Transportentfernungen auf diese Umweltwirkung haben. In Hinblick auf REA-Gips ist festzustellen, dass sich ein Teil der höheren Umweltwirkungen aus dem höheren Feuchtegehalt des Materials ergibt, der zu einem höheren Energieverbrauch bei der Trocknung des Materials und den damit verbundenen höheren Umweltwirkungen führt.

5 Zusammenfassung

Die vorgestellten Untersuchungsergebnisse zeigen, dass sowohl das Recycling von Altbeton zu rezyklierter Gesteinskörnung als auch von Gipskartonplatten zu RC-Gips auch bei hohen Qualitätsanforderungen möglich ist und – in Abhängigkeit von den jeweiligen Rahmenbedingungen – gegenüber zu substituierenden Primärbaustoffen auch ökologisch vorteilhaft sein kann. Dabei ist es wichtig, die jeweiligen Rahmenbedingungen der Untersuchungen sorgfältig festzulegen, da diverse Einflussparameter die Ergebnisse deutlich beeinflussen können. Ein besonders wichtiger Aspekt bei beiden untersuchten Baustoffen sind die jeweils zu berücksichtigenden Transportstrecken, deren Optimierung gerade beim Aufbau der Sammel- und Transportlogistik berücksichtigt werden sollte.

Literatur

[1] Die Bundesregierung [Hrsg.]: *Deutsche Nachhaltigkeitsstrategie*, Berlin, Neuauflage 2016

[2] Müller, A. *Chancen und Grenzen des Betonreyclings - ein Überblick* in *18. Ibausil, 12.-15.09.2012*. Weimar 2012

[3] Suarez, S. et al. *Product-specific life cycle assessment of recycled gypsum as a replacement for natural gypsum in ordinary Portland cement: application to the Spanish context*, Journal of Cleaner Production 117 (2016); S. 150–159.

[4] Weimann, K. et al., *Optimierung des Rückbaus/Abbruchs von Gebäuden zur Rückgewinnung und Aufbereitung von Baustoffen unter Schadstoffentfrachtung (insbes. Sulfat) des RC-Materials sowie ökobilanzieller Vergleich von Primär- und Sekundärrohstoffeinsatz inkl. Wiederverwertung*, Schlussbericht UFOPLAN: FKZ 3709 33 317 (Bundesanstalt für Material-forschung und -prüfung und Bauhaus-Universität Weimar); Dessau, 2012

[5] Buchert, M. et al., *Ökobilanzielle Betrachtung des Recyclings von Gipskartonplatten,* Schlussbericht UFOPLAN: FKZ 3715 343200 (Öko-Institut e.V., Prognos AG, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung); Dessau 2017

[6] DIN-Deutsches Institut für Normung e.V., *DIN EN ISO 14040: Umweltmanagement - Ökobilanz - Prinzipien und allgemeine Anforderungen*, Beuth Verlag, 1997

[7] Eyerer, P. und Reinhardt, H.-W., *Ökologische Bilanzierung von Baustoffen und Gebäuden*, Birkhäuser Verlag, Basel 2000

[8] Weil, M. *Ressourcenschonung und Umweltentlastung bei der Betonherstellung durch Nutzung von Bau- und Abbruchabfällen*. TU Darmstadt, 2004

[9] Ecoinvent, *The Life Cycle Inventory Data v 2.2.* (2010). in *Ecoinvent v2.2*, Althaus et al., Editor. Swiss Centre for Life Cycle Inventories: St. Gallen

[10] Statistisches Bundesamt, *Statistisches Jahrbuch 2010*, Wiesbaden, 2010

[11] CEN, *Sustainability of construction works*, in *CEN/TC 350*, Technical Committee 350 of the European Committee for Standardization [Hrsg.] 2011

[12] Bundesverband Baustoffe - Steine und Erden e.V., *Aufgaben, Themen und Ziele 2010/2011 - Jahresbericht der Baustoffindustrie*, Berlin 2010

[13] US Geological Survey (USGS). *Gypsum Statistics*. 2014 [cited 2015; available from: http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/ds140-gypsu.pdf

[14] Bunzel, J.-M. und Wilczek, M. *Industrielles Recycling von gipshaltigen Abfällen*, Vortrag auf der Konferenz „Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 3“, Berlin 2016

Ansprechpartnerin:
Dr.-Ing. Karin Weimann karin.weimann@bam.de
Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
Richard-Willstätter-Straße 11
12489 Berlin

Linß, E.; Garten, D.; Karrasch, A.; Kuritcyn, P.; Anding, K.

Analyseverfahren zur automatisierten Qualitätssicherung für rezyklierte Gesteinskörnungen auf Basis hyperspektraler Bildinformationen im VIS und NIR

1. Motivation

Aus dem Rückbau von Gebäuden stammendes Material kann je nach Herkunft, angewendetem Rückbau- und Aufbereitungsverfahren in seiner stofflichen Zusammensetzung sehr heterogen sein (Bild 1). Rezyklierte Gesteinskörnungen werden im Rahmen der Qualitätssicherung und Güteüberwachung hinsichtlich verschiedener baustofflichen Parameter sowie der stofflichen Zusammensetzung charakterisiert. Letztere wird über eine händische Sortieranalyse an relativ geringen Probeumfängen ermittelt und ist zum einen sehr zeitaufwändig und zum anderen stark subjektiv geprägt. Anhand der Parameter und der stofflichen Zusammensetzung werden die Verwertungsmöglichkeit bzw. mögliche Einsatzgebiete definiert.

Bild 1: Stoffliche Zusammensetzung von Betonbruch-Gemischen (13 Gemische)

Die Güteüberwachung ist die Voraussetzung zur Erlangung des Produktstatus. Güteüberwachte Produkte haben am Markt bessere Chancen und führen somit zu einem Imagegewinn für die Baustoffrecyclingbranche und zu einer besseren Ausnutzung gegebener Ressourcen. Dafür werden Verfahren für die Analytik für rezyklierte Gesteinskörnungen benötigt, die präzise, schnelle und vor allem repräsentative Ergebnisse liefern.

Im Rahmen eines Forschungsprojektes wird ein neues Analyseverfahren zur Qualitätssicherung und Identifikation von mineralischen Bau- und Abbruchabfallgemischen auf der Grundlage optischer Mustererkennungsverfahren entwickelt, welches den Anforderungen nach DIN EN 12620 [1] hinsichtlich der zu unterscheidenden Bauschuttklassen gerecht wird. Das Forschungsziel besteht darin, ein sensorgestütztes Erkennungsverfahren für die Qualitätssicherung rezyklierter Gesteinskörnungen wie beispielsweise aufgeschlossenen Beton- und Mauerwerkbruch für den Labormaßstab zu entwickeln und zu erproben. Dabei liegt der Fokus auf der Zusammenführung von Untersuchungen zur Erkennung von mineralischen Bau- und Abbruchabfällen mittels Nahinfrarot und mittels

optischer Merkmale im Bereich des sichtbaren Lichtes. Die Anforderungen an die Erkennungsgenauigkeit der Analytik sind noch um einiges höher als bei einer Aussortierung einzelner Störstoffe, weshalb eine Kopplung der beiden spektralen Bereiche unter Fusion der Hyperspektralinformation im VIS und NIR angestrebt wird.

2. Stand der Technik zur Charakterisierung von rezyklierten Gesteinskörnungen

Um die Einteilung in Liefertypen entsprechend DIN EN 12620 vornehmen zu können, ist es notwendig, die stoffliche Zusammensetzung und weitere Parameter des aufbereiteten Bauschutts zu ermitteln. Die herkömmliche Vorgehensweise zur Bauschutt-Charakterisierung basiert auf:

a.) *Probenahme/Probemenge:* Entnahme einer repräsentativen Probe entsprechend den in der Norm vorgeschriebenen Mengen. Als repräsentative Probemenge für die Bestimmung des schwimmenden Anteils sind bei Korngrößen bis 32 mm mindestens 20 kg und bei Korngrößen über 32 mm mindestens 50 kg zu verwenden [1], [2]. Für die weitere Sortieranalyse sind pro Größenklasse mindestens 1000 Körner zu prüfen. Für Partikel bis 8 mm sind nach DIN EN 933-11 0,5 kg, für Partikel bis 16 mm 2 kg, für Partikel von 32 mm 10 kg und für Partikel von max. 63 mm 50 kg zu sortieren.

b.) *Bestimmung der schwimmenden Bestandteile:* Die Probe wird mittels Siebung in die Größenklasse 4 - 63 mm fraktioniert. Die Anteile < 4 mm und > 63 mm werden ausgewogen und nicht mit in die Sortieranalyse einbezogen. Die restliche Probe wird in einen wassergefüllten Messzylinder gegeben. Der aufschwimmende Anteil wird abgetrennt und auf Massekonstanz getrocknet. Der schwimmende Anteil wird als Volumen V_{Fl} in cm^3 angeben [2].

c.) *Handsortierung:* Anhand des nicht schwimmenden Anteils wird durch Abwägen der nach Augenschein getrennten Bestandteile in die Fraktionen Beton- und Gesteinskörnungen, Mauerwerksabbruch, Kalksandstein, die anderen mineralischen Bestandteile, Asphalt und Fremdbestandteile, wie z. B. Holz, Plastik, Metall, Glas usw. die stoffliche Zusammensetzung ermittelt [1], [2].

d.) *Kennwertbestimmung:* Die Messung der baustofflichen Kennwerte Rohdichte und Wasseraufnahme erfolgt an einer repräsentativen Probe.

e.) *Chemische Analyse:* Zur Bestimmung der Menge an ungebundenen löslichen Ionen, wie z. B. Chloride und wasserlösliche Sulfate wird das Eluat entsprechend DIN EN 1744-1 [3] analysiert.

Laut DIN EN 12620 ist eine Mindestprüfhäufigkeit für die Bestandteile in rezyklierten Gesteinskörnungen von 1x monatlich vorgegeben.

Bei der Bestimmung der Zusammensetzung hängt die Zuverlässigkeit des Ergebnisses maßgeblich von der verwendeten Probenmenge und dem Vorgehen bei den Probenahmen ab. Die erforderliche Probemasse ist abhängig von den Eigenschaften des zu analysierenden Haufwerks, wie maximale Korngröße und Heterogenität, aber auch von der Höhe des nachzuweisenden Gehaltes und den Anforderungen an die Zuverlässigkeit der Aussage. Der Probenahmefehler ist bis zu 100x größer als der Geräte- und Methodenfehler, d. h. Zielstellung muss die Minimierung des Probenahmefehlers sein. Entsprechend der *Theory of Sampling* (ToS) [5] ist der Probenahmefehler eine Funktion der Materialeigenschaften, wie z. B. Zusammensetzung, Form, Größe und Dichte. Der Fakt, dass der Anteil an Fremdbestandteilen + Glas im Typ 1 geringer als 1 M.-% und für Typ 2 geringer als 2 M.-% sein muss, betont ebenfalls die hohe Wichtigkeit der Probenahme. Auch der schwimmende Anteil ist begrenzt auf 2 M.-%.

Die nach Norm für Korngrößen über 8 mm als repräsentative Probemenge vorgeschriebenen 2 kg sind insbesondere beim Nachweis sehr geringer Stoff- und Störstoffgehalte weit von den nach der *Theorie of Sampling* berechneten Minimalmengen entfernt. Größere Probemengen sind mittels händischer Sortierung und Auswägung nur unter enormen Zeitaufwand zu bewältigen. Vor allem die Sortierung der kleineren Partikel gestaltet sich relativ schwierig und zeitaufwändig.

Die benötigte Probenmenge kann auch auf der Grundlage von Probenahmemodellen berechnet werden. Unter den vereinfachenden Annahmen, dass die Probenzusammensetzung normalverteilt ist und die Probe aus gleichgroßen Partikeln gleicher Dichte besteht, ergibt sich die Anzahl Z der Partikel, die eine repräsentative Probe enthalten muss, nach Gleichung 1:

$$Anzahl\ \ Z = \left(\frac{z(S)}{y}\right)^2 \cdot \frac{1-P}{P} = \left(\frac{z(S)}{\Delta\overline{X}/P}\right)^2 \cdot \frac{1-P}{P} \qquad \text{Gleichung 1}$$

Darin werden die gewünschte statistische Sicherheit durch den Faktor z(S), die relative Abweichung $y = \Delta\overline{X}/P$ (in g/g) und der Gehalt P der zu bestimmenden Komponente (in g/g) berücksichtigt. Aus der Anzahl Z kann die benötige Probenmenge unter der Annahme kugelförmiger Partikel und bei Kenntnis der Rohdichte berechnet werden. Die Auswertung der Gleichung 1 führt für kugelförmige Partikel von der Größe 16 mm und einer mittleren Rohdichte von 2,0 g/cm³ zu dem in Bild 2 dargestellten Zusammenhang zwischen der erforderlichen Masse einer Probe und dem Gehalt der zu bestimmenden Komponente.

Bild 2: Repräsentative Probenmasse für die Bestimmung der stofflichen Zusammensetzung von RC-Baustoffen unter Berücksichtigung ihrer Zusammensetzung in Anlehnung an [4] und [5]

Beträgt der nachzuweisende Gehalt an Fremdbestandteilen bei Typ 1 beispielsweise nur 1 M.-% ergibt sich bei einer Messabweichung von 50 % eine Mindestprobemasse von 18 kg. Bei einer höheren Anforderung an die Messabweichung von 10 % erhöht sich die zu prüfende Probemasse auf 400 kg. Eine Verringerung der Abweichung ist nur möglich,

wenn die untersuchte Probemenge erhöht wird. Für die Auszählung von Fremdbestandteilen aus Typ 2 und dem Nachweis eines Gehaltes von 2 M.-% ergeben sich Probemassen zwischen 8 und 200 kg (Bild 2). Die nach Norm vorgeschriebene Probemasse von 2 kg für Partikel bis 16 mm Größe sind demnach nicht repräsentativ und müssen erhöht werden. Weiterhin ist die händische Sortierung stark subjektiv geprägt und weist teilweise große Ungenauigkeiten auf, wie in Bild 3 dargestellt ist. Der Variationskoeffizient ist mit Werten zwischen 20 und 160 % für die untersuchten Modellgemische sehr hoch, d.h. die Werte streuen sehr stark um den Mittelwert. Hauptsächlich gestaltete sich die Erkennung von Naturstein, Leichtbeton, Kalksandstein, Porenbeton sowie Asphalt für das Personal schwierig.

Bild 3: Variationskoeffizienten für die händische Sortieranalyse von drei unterschiedlichen Recycling-Gemischen

3. Eigene Untersuchungen zur Entwicklung einer sensorgestützten Erkennungsroutine für mineralische Bau- und Abbruchabfälle

3.1 Probenmaterial

Basis der Untersuchungen bildet die Zusammenstellung eines umfangreichen Probenpools für verschiedene im Bauschutt vorkommende Materialklassen und die mineralogische, chemische und physikalische Charakterisierung des Probenmaterials. Für jede Material-Oberklasse (siehe Bild 4) wurden insgesamt zehn unterschiedliche Proben gesammelt. Davon waren fünf Proben ungebrauchte Materialien und fünf Proben rezykliertes Material. Bei der Auswahl wurde auf eine möglichst große Bandbreite in den optischen und baustofflichen Eigenschaften geachtet. Der Zusammenhang zwischen der Rohdichte und der Wasseraufnahme ist für alle untersuchten Proben in Bild 4 dargestellt.

Rc1	Beton
Rc2	Mörtel
Ru1	Naturstein
Ru2	Leichtbeton
Rb1	Ziegel
Rb2	Mauersteine
Rb3	Kalksandstein
Rb4	n. schw. Porenbeton
Ra1	Asphalt
Ra2	Teerpappe
Ra3	Dachbahnen
Rg1	Glas
X1	Ton / Boden
X2	NE-Metallschlacke
X3	Gips
X4	Gummi
X5	Plastik
X6	Metalle
X7	n. schw. Holz
X8	Organ. Material
X9	Papier
X10	Sonstiges
Y1	Schw. Porenbeton
Y2	Schw. Holz
Y3	Styropor / Polysterol
Z1	Verbundpartikel

Bild 4: Bezeichnung aller untersuchten Material-Oberklassen (links) und Zusammenhang zwischen Rohdichten und Wasseraufnahmen (rechts) aller analysierten Proben (8/16 mm)

3.2 Untersuchungen im VIS- und NIR-Spektrum

Die chemometrischen Voruntersuchungen wurden bei LLA Instruments durchgeführt. Die Klassifikationsentwicklung unter Verwendung von Merkmalen der klassischen Bildverarbeitung sowie von spektralen Merkmalen wurde durch den Projektpartner TU Ilmenau übernommen. Anhand der an einem Versuchsaufbau (Aufbandversion) aufgenommenen hyperspektralen Messdaten wurden Lernsets und Testsets erstellt, die zum Trainieren der Klassifikatoren und anschließendem Testen der Klassifikation genutzt wurden. Zusätzlich wurden für die Proben repräsentative Objektmittelwertspektren erstellt, die genutzt werden, um systematische spektrale Unterschiede zwischen den Klassen gemäß DIN EN 12620 zu ermitteln (Bild 5). In die Bediensoftware wurde eine Schnittstelle integriert, welche die spektralen Daten an *Halcon* [9] weitergibt. Im Anschluss sollen die Ergebnisse des *Halcon*-Algorithmus als statistisches Ergebnis in tabellarischer Form angezeigt werden. Ein endgültiger Test dieser Schnittstelle unter Echtzeitbedingungen steht noch aus und wird im Rahmen der Abschlusstests durchgeführt.

Weiterhin wurden die an der TU Ilmenau bereits in anderen Erkennungsaufgaben verwendeten Merkmalsalgorithmen auf die einzelnen Material-Oberklassen angewendet. Dabei wird eine Vielzahl von Merkmalsparametern (ca. 200 Parameter der Farbe, Kontur und Textur) für jedes Bild des Hyperspektralkubus berechnet. Im Ergebnis erhält man klassenspezifische Merkmalsvektoren, mit denen einerseits eine Informationsreduktion auf relevante Signalanteile und andererseits eine klassenbeschreibende Strukturierung des Merkmalsraumes erreicht wird. Bild 6 zeigt die ermittelten Erkennungsraten unter Anwendung des Klassifikators Support Vector Machine (SVM) mit polynomialen Kern

auf den verschiedenen Kombinationen von Bild- und Spektralmerkmalen für den VIS-NIR-Datensatz.

Bild 5: VIS Mittelwertspektren der Baustoff Klassen in relativer Darstellung

Bild 6: Erkennungsraten basierend auf dem VIS-NIR-Datensatz unter Anwendung des SVM Klassifikators (polynomialer Kern)

Die gewonnenen Spektren wurden mittels Hauptkomponentenanalyse in die Hauptkomponenten umgewandelt. Aus der großen Menge von Bildmerkmale wurden die am besten geeigneten mittels des Merkmalsselektionsverfahrens - InfoGain-Filter gewählt und in Kombination mit den Hauptkomponenten der Spektren für Training und Test des ausgewählten und optimierten Klassifikators verwendet. Die besten Ergebnisse (Erkennungsrate um 99,14%) wurden unter Anwendung von 65 Hauptkomponenten und 20 Bildmerkmalen erreicht. Eine größere Anzahl an Bildmerkmalen und Hauptkomponenten führt zu einer Verschlechterung der Erkennungsleistung aufgrund von redundanten und irrelevanten Informationen.

3.3 Entwicklung eines Demonstrators für die automatisierte Sortieranalyse

In Kooperation mit den Unternehmen LLA Instruments GmbH und GFE - Gesellschaft für Fertigungstechnik und Entwicklung Schmalkalden e.V. wurde der in Bild 7 dargestellte Versuchsaufbau realisiert, welcher eine automatisierte Sortieranalyse unter Laborbedingungen ermöglicht. Die Aufgabeeinheit wurde im Hinblick auf die mineralischen Bauabfälle angepasst. Die Probenzuführung erfolgt über eine Rüttelrinne, so dass die Partikel in freien Fall detektiert werden können. Die Materialgeschwindigkeit kann über den Neigungswinkel der Rinne und die Amplitude gesteuert werden. Die beiden Hyperspektralkameras (NIR und VIS) sind so angeordnet, dass sie exakt denselben Bildausschnitt erfassen und weisen jeweils eine maximale Anzahl von 320 Ortspunkten auf. Wenn beide Kameras im vollen Spektralbereich betrieben werden, beträgt die maximale Bildwiederholrate 320 s^{-1}. Als Beleuchtung wird eine beidseitige halogenbasierte Beleuchtungseinheit eingesetzt.

Bild 7: Versuchsaufbau

4. Fazit und Ausblick

Aufbauend auf einzelne Untersuchungen zur Identifizierung und Sortierung von Bauschuttbestandteilen im VIS- und im NIR-Spektrum erfolgte innerhalb des beschriebenen Projektes eine Zusammenführung der Informationen. Es wurde eine Kopplung beider Informationen vorgenommen. In der Qualitätssicherung insbesondere in der Bestimmung der stofflichen Zusammensetzung von rezyklierten Gesteinskörnungen sind eine Vielzahl an möglichen Bauschutt-Bestandteilen zu identifizieren und es werden hohe

Anforderungen an die Ermittlung der Fremd- bzw. Störstoffanteile gestellt. Diese sollten unter 1 bzw. 2 M.-% liegen, was eine sehr hohe Genauigkeit der automatisierten Analyse erfordert. Nach ersten Untersuchungen konnten durch die Transformation der Spektralmerkmale mittels der Hauptkomponentenanalyse die Leistungen deutlich verbessert und die Gesamterkennungsrate auf 99 % erhöht werden. Abschließende Untersuchungen zu den erreichten Erkennungsraten für unterschiedliche Modell- und Praxisgemische sowie Untersuchungen zum Einfluss von Störfaktoren auf die Erkennungsraten stehen noch aus und werden bis September 2018 vorliegen.

Dank

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) für die Förderung des Verbundprojekts „RezykDetect“ im Rahmen des Zentralen Innovationsprogramms Mittelstand (ZIM).

Quellen

[1] DIN EN 12620: Gesteinskörnungen für Beton. DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, 2008

[2] DIN EN 933-11: Prüfverfahren für geometrische Eigenschaften von Gesteinskörnungen – Teil 11: Einteilung der Bestandteile in grober rezyklierter Gesteinskörnung. Mai 2011

[3] DIN EN 1744-1:2013-03: Prüfverfahren für chemische Eigenschaften von Gesteinskörnungen - Teil 1: Chemische Analyse; DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, 2009, 2012

[4] Müller, A.: Probenahme aus heterogenen Haufwerken. Bestimmung der Zusammensetzung von RC-Baustoffen BR 5/2008, S. 35 – 36

[5] Pitard, F.F.: Pierre Gy's sampling theory and sampling practice: heterogeneity, sampling correctness and statistical process control. CRC Press, S. 488, 1993, S. 38-42, 2003

[6] DIN EN 932-1: Prüfverfahren für allgemeine Eigenschaften von Gesteinskörnungen; Teil 1: Probenahmeverfahren. DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, 1996

[7] DIN 4226 Teil 101: Gesteinskörnungen für Beton nach DIN EN 12620 – Teil 101: Typen und geregelte gefährliche Substanzen. DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, August 2017

[8] DIN 4226 Teil 102: Gesteinskörnungen für Beton nach DIN EN 12620 – Teil 102: Typprüfung und Werkseigene Produktionskontrolle. DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, August 2017

[9] http://www.halcon.com/, aufgerufen am 25.8.2016

Ansprechpartner

Dr. Elske Linß — elske.linsz@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
99423 Weimar

Dr. Daniel Garten — D.Garten@gfe-net.de
GFE - Gesellschaft für Fertigungstechnik und Entwicklung Schmalkalden e.V.
98574 Schmalkalden

Dr. Andrea Karrasch — a.karrasch@lla.de
LLA Instruments GmbH & Co. KG
12489 Berlin

PD Dr.-Ing. habil. Katharina Anding — katharina.anding@tu-ilmenau.de
M. Sc. Petr Kuritcyn — petr.kuritcyn@tu-ilmenau.de
Technische Universität Ilmenau
98693 Ilmenau

Schnell, A., Rübner, K., Ihlenfeldt, T., Vöge, M., Ludwig, H.-M.

Leichtbetone mit Recycling-Granulaten aus Mauerwerkbruch-Ton-Mischungen

1. Motivation

Mineralische Bauabfälle stellen in den Industrienationen den größten Abfallstrom dar. Allein in Deutschland fallen jährlich mehr als 50 Mio. Tonnen Bauschutt an, der hauptsächlich aus Beton- und Mauerwerkbruch besteht. Dabei nehmen die Verwertungs- und Recyclingquoten bei den bereits etablierten herkömmlichen Einsatzgebieten für aufbereitete Bau- und Abbruchabfälle mit zunehmender Heterogenität des Materials ab [1]. Ein höherwertiges Recycling mit dem Ziel das aufbereitete Material in hochwertigen Betonprodukten einzusetzen erfolgt heute in Deutschland lediglich im Rahmen von Pilotprojekten. So können die groben Körnungen des Betonbruchs als rezyklierte Gesteinskörnung im Beton eingesetzt werden. Besonders eingeschränkte Verwertungsmöglichkeiten liegen für Mauerwerkbruch vor, einem Gemisch aus Beton, Ziegel, Kalksandstein, Porenbeton, Mörtel, Natursteinen und anderen mineralischen Bestandteilen [2]. Die Ursache hierfür ist neben der heterogenen Zusammensetzung des Materials auch dessen feine Kornverteilung, die durch den bei der mechanischen Aufbereitung zwangsläufig anfallenden Feinkornanteil von 30 bis über 40 Prozent bedingt ist.
Defizite in der Verwertung bestehen also besonders bei heterogenen feinkörnigen Gemischen. Hier müssen Ansätze gefunden werden, um eine hochwertige Wiederverwertung zu ermöglichen. Dafür ist eine möglichst gute Trennung der einzelnen Materialfraktionen ein bewährter Ansatz. Während Metalle mittels Band- und Wirbelstromabscheidern und leichte Fremdbestandteile über Windsichtung und Dichtesortierung ausgetragen werden können, ist eine Trennung der Materialien Ziegel, Mörtel und Beton, insbesondere für die feinen Fraktionen, derzeit technologisch und wirtschaftlich nicht umsetzbar.
Ein rohstoffliches Recycling dieser heterogen zusammengesetzten Abfälle unter Nutzung ihrer chemisch-mineralogischen Zusammensetzung ohne eine vorherige Trennung in die einzelnen Materialfraktionen bietet sich als Alternative an. Ergebnisse zur Herstellung von Leichtgranulaten aus Mauerwerkbruch und Tonen in einem thermischen Prozess ähnlich der Blähtonherstellung wurden bereits mehrfach veröffentlicht [2-10]. Diese Recycling-Granulate (RCG) sollen unter anderem als leichte Gesteinskörnung für Betone verwendet werden. Gegenstand dieses Beitrags sind Ergebnisse aus dem Verbundforschungsprojekt „RC-Leichtgranulate“ zum Einsatz der RCG in Leichtbeton.

2. Herstellung der Recycling-Granulate

Als Ausgangsstoffe für die Herstellung der RCG dienten der Mauerwerkbruch MW C und 3 unterschiedliche Tone (Ton P, L und H). Die Prozesskette zur Herstellung der RCG ist prinzipiell mit der Herstellung von Blähtonen vergleichbar. Nach der mittels Chargen- bzw. Durchlaufkugelmühlen realisierten Mahlung als erster Prozessstufe wurden die Rohmehle in den weiteren Prozessschritten Mischen, Granulieren und Brennen zu RCG verarbeitet. Nach der Durchführung von umfangreichen Tests im Labor wurden im halbtechnischen Prozess große RCG-Mengen (insgesamt etwa 2 Tonnen) RCG der Körnungen 2-4 mm und 4-8 mm für den Einsatz in Leichtbetonelementen hergestellt.
Die Rohmehle aus Mauerwerkbruch wurden im Labormaßstab im Intensivmischer (5-Liter-Mischer) unter Zugabe von Wasser und ohne zusätzliche Bindemittel zu Grüngra-

nulaten verarbeitet. Eine weitere Versuchsreihe ergab, dass sich auch ein 150-Liter-Intensivmischer zur Granulierung eignet. Bei den halbtechnischen Versuchen wurde schließlich ein Intensivmischer mit 250 Liter Volumen eingesetzt. Die Untersuchung der Blähfähigkeit erfolgte durch Brennversuche im Labordrehrohrofen. Für die Herstellung von RCG aus Mauerwerkbruch allein war die Verwendung von Siliciumcarbid (SiC) als Blähmittel notwendig. Eine Zugabemenge von 1 bis 3 Ma.-% erwies sich als ausreichend. Versuchsreihen mit Mauerwerkbruch und den verschiedenen Tonen ergaben, dass RCG mit hinreichend geringer Rohdichte auch aus Ton-Mauerwerkbruch-Gemischen ganz ohne Zugabe des relativ kostenintensiven SiC hergestellt werden können. Bei 50-prozentiger Substitution des Mauerwerkbruchs durch Ton L oder Ton P wurden ohne SiC-Zusatz bereits Rohdichten um die 1000 kg/m³ erreicht. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen von gebrannten Granulaten in Bild 1 verdeutlichen diesen Sachverhalt.

Bild 1: RCG aus Mauerwerkbruch MW C mit 25 und 50 Ma.-% Ton P nach dem Brennen im Labordrehrohrofen

Bild 2: Halbtechnisches Brennen von RCG im gasbeheizten Drehrohrofen

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde für die halbtechnischen Granulier- und Brennversuche eine Rezeptur ohne SiC gewählt. Zum Einsatz kamen gemahlener Mauerwerkbruch MW C und Ton P im Mischungsverhältnis eins zu eins. Die halbtech-

nischen Versuche wurden durch die IBU-tec advanced materials AG durchgeführt [12]. Kern des Gesamtprozesses bildete neben dem Intensivmischer der im Bild 2 dargestellte gasbeheizte Drehrohrofen. Die Dosierung der beiden Rohmehle erfolgte über eine BigBag- und Verwiegestation. Das Material wurde pneumatisch in einen Vorlagebehälter gefördert und dann in den Mischer gegeben. Eine Banddosierung beschickte anschließend den Drehrohrofen mit den Grüngranulaten. Die gebrannten RCG liefen nach dem Ofenauslass durch einen Kühler und wurden abschließend auf einer Siebstation fraktioniert.
Die halbtechnische Granulierung von MW C mit Ton P war im 250-Liter-Intensivmischer umsetzbar. Die erforderliche Granulierfeuchte lag wie im Labor bei etwa 18 % bezogen auf die Masse der feuchten Granulate. Aufgrund des Granulationsprinzips im Intensivmischer wiesen die erzeugten feuchten Granulate in ihrer Korngrößenverteilung eine verhältnismäßig große Bandbreite von 0,5 bis 10 mm auf. Die Grüngranulate wurden technologisch bedingt ohne vorherige Absiebung der Feinkornanteile in den Drehrohrofen dosiert. Der Blähprozess wurde während des Versuchs mehrfach angepasst. Vor allem der Feinkornanteil kleiner 2 mm erwies sich im Ofen als problematisch, da es zu Verklebungen kam. Durch Absenkung der Ofentemperatur auf 1050 °C konnte der Prozess jedoch stabilisiert werden. In der Summe wurden etwa 2 Tonnen RCG der Fraktionen 2-4 mm und 4-8 mm und 0,7 Tonnen Unterkorn kleiner 2 mm hergestellt.

3. Einsatz in Leichtbetonen

Der Einsatz der RCG grober Körnung von 2 bis 8 mm als leichte Gesteinskörnung nach DIN EN 13055-1 [13] für die Herstellung von gefügedichtem Leichtbeton nach DIN EN 206-1 und DIN 1045-2 [14, 15] wurde untersucht. Dazu gehörten die Entwicklung und Erprobung einer geeigneten Betonrezeptur, die Betonherstellung, die Untersuchung verschiedener Frisch- und Festbetoneigenschaften und die Herstellung von Betonbauteilen für die Praxis als Demonstrations- und Monitoringobjekte.
Als erstes wurde eine Betonrezeptur mit einer sehr weichen Konsistenz der Klasse F4 entworfen und erprobt. Dazu wurden neben den leichten Gesteinskörnungen 2-4 mm und 4-8 mm die Ausgangsmaterialien Zement, feine Gesteinskörnung, Betonzusatzstoff und Fließmittel verwendet. Ziel der Rezepturoptimierung waren die Anforderungen des Praxispartners an Betonbauteile für den Garten- und Landschaftsbau. Die Kennwerte der endgültig entwickelten und eingesetzten Betonmischung waren:

- Bindemittel: Zement CEM I 52,5 R mit 405 kg/m³
- Effektiver w/z-Wert: 0,42
- Gesteinskörnung: 60 Vol.-% leichte Gesteinskörnung für 2-4 mm und 4-8 mm, 34 Vol.-% Natursand 0-4 mm, 6 Vol.-% Marmormehl < 0,25 mm
- Sieblinie in Anlehnung an A 8 nach DIN 1045-2 [15]
- Die Wasseraufnahme der leichten Gesteinskörnungen wurde als Zusatzwasser berücksichtigt. Die Menge des Absorptionswassers entsprach der jeweiligen 24 h-Wasseraufnahme der Gesteinskörnung.
- Fließmittel auf PCE-Basis
- Konsistenzklasse F4 (Ausbreitmaß 490 bis 550 mm)

Als leichte Gesteinskörnungen der Körnung 2-4 mm und 4-8 mm dienten RCG-L aus der Laborherstellung aus Mauerwerkbruch, RCG-HT aus der halbtechnischen Herstellung aus einem Mauerwerkbruch-Ton-Gemisch sowie handelsüblicher Blähton BT.

Die Rezepturentwicklung erfolgte zunächst mit dem Blähton für 15 l-Mischungen in einem Zyklos-Mischer. Anschließend wurde die Rezeptur auf 200 l-Mischungen in einem Konusmischer mit RCG-L und RCG-HT sowie dem Blähton als Vergleich übertragen. Neben den Frischbetoneigenschaften Luftgehalt, Frischbetonrohdichte und Ausbreitmaß zur Einstellung der Rezeptur wurden am Festbeton die Kennwerte Rohdichte, Druckfestigkeit, Abriebwiderstand sowie Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand ermittelt.
Die geschnittene Oberfläche von Betonprobekörpern mit den verschiedenen leichten Gesteinskörnungen zeigt Bild 3. Entsprechend des Habitus der Gesteinskörnungen haben die geschnittenen Oberflächen der RCG-Betone ein anderes Aussehen als die der BT-Betone. Dies kann als gestalterisches Element von geschnittenen oder/und geschliffenen Betonoberflächen eingesetzt werden. Für unbehandelte geschalte Betonoberflächen spielen diese Unterschiede keine Rolle, wie die unbehandelten Seiten der Probekörper zeigen. Die Leichtbetone sind mit Trockenrohdichten zwischen 1800 kg/m³ und 2000 kg/m³ in die Rohdichteklasse D 2,0 [14, 15] einzuordnen.
Die Druckfestigkeit als wichtigste Eigenschaft zur Beurteilung der Güte eines Leichtbetons wurde nach DIN EN 12390 [16] an Betonwürfeln mit 15 mm Kantenlänge bestimmt. Die Entwicklung der Festigkeit in Abhängigkeit vom Probenalter zeigt Bild 4. Die Erhärtung der Betone mit RCG erfolgt in gleicher Weise wie beim Vergleichsbeton mit handelsüblichem Blähton. Erwartungsgemäß führen höhere Kornrohdichten der RCG auch zu höheren Betonfestigkeiten. Die 28-Tage-Druckfestigkeiten lagen zwischen 50 und 65 MPa. Damit können die Leichtbetone den Festigkeitsklassen LC 45/50 bzw. LC 55/60 [14, 15] zugeordnet werden.

RCG-L aus Mauerwerkbruch, Laborherstellung

RCG-HT aus Mauerwerkbruch-Ton-Mischung, halbtechnische Herstellung

Blähton

Bild 3: Betonprobekörper mit geschnittener Oberfläche hergestellt mit RCG-L, RCG-HT und Blähton (Maße 150 mm x 150 mm x 75 mm)

Für den geplanten Einsatz der Leichtbetone im Garten- und Landschaftsbau ist die Dauerhaftigkeit der Betone gegen mechanische und thermische Angriffe besonders wichtig. Deshalb erfolgte die Bestimmung des Abriebwiderstands mit der Verschleißprüfung nach Böhme in Anlehnung an DIN EN 1339, Anhang H [17]. Dafür wurden aus den Betonwürfeln quadratische Prüfkörper mit einer Kantenlänge von 71 mm herausgeschnitten. Untersucht wurden von jedem Beton sowohl geschnittene und als auch geschalte Oberflächen. Die ermittelten Abriebvolumina sind für die Leichtbetone mit RCG bzw. Blähton in Bild 5 dargestellt. Unter Berücksichtigung der relativ großen Schwankungsbreite der Einzelmessungen kann geschlussfolgert werden, dass das Abriebvolumen für alle Betone unabhängig von der Art der geprüften Oberfläche bei etwa 10.000 mm³ je 5.000 m² liegt. Das heißt, die Betone können der besten Abriebwiderstandsklasse 4 [17] zugordnet werden.

Bild 4: Druckfestigkeit der Betone mit RCG-L, RCG-HT und Blähton BT in Abhängigkeit vom Probenalter

Bild 5: Abriebwiderstand der Betone mit RCG-L, RCG-HT und Blähton (BT)

Die Abwitterungsbeständigkeit gegen Frost-Tau-Wechsel mit und ohne Tausalz (3 %-ige NaCl-Lösung) wurden mit dem Plattenprüfverfahren für einen Temperaturbereich von +20 °C bis -20 °C in Anlehnung an DIN CEN/TS 12390-9 [18] durchgeführt. Als Prüfkörper dienten Betonplatten mit den Abmessungen 150 mm x 150 mm x 50 mm, wobei alternativ geschnittene und geschalte Prüfflächen untersucht wurden. Die Abwitterung der Leichtbetone ist in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel ohne Tausalz in Bild 6 dargestellt. Sowohl die geschnittene als auch die geschalte Oberfläche weisen nur sehr geringfügige Materialabtragungen auf. Der Grenzwert der Abwitterung für Normalbeton von 1000 g/m² muss für die Leichtbetone entsprechend ihrer Betonrohdichte auf 860-950 g/m² abgemindert werden. Nach 56 Frost-Tau-Wechseln werden die Grenzwerte von allen Leichtbetonen in der Frost-Tau-Prüfung ohne Tausalz weit unterschritten. Damit haben alle Betone die Frostprüfung bestanden, wobei die RCG-Betone deutlich geringere Abwitterungen aufweisen als der BT-Beton. Im Gegensatz dazu kommt es bei der Prüfung der Leichtbetone mit Tausalz mit 3 %-iger NaCl-Lösung zu einer starken Abwitterung. Die abgewitterten Prüfflächen zeigten, dass durch die gleichzeitige Salz- und Frostbelastung hauptsächlich die Zementsteinmatrix angegriffen wird, wobei die geschnittene Oberfläche deutlich stärker geschädigt ist. Die untersuchten Betone sind also für Anwendungen mit Tausalzbelastung nicht geeignet.

Bild 6: Abwitterung der Betone mit RCG-L, RCG-HT und Blähton BT (Prüffläche geschnitten (cut) bzw. geschalt (formed)) im Frost-Tau-Test ohne Tausalz, Grenzwert für Leichtbeton 860-950 g/m² nach 56 Frost-Tau-Wechseln [14, 18]

Abschließend erfolgte die Herstellung verschiedener Leichtbetonelemente für den Garten- und Landschaftbau. Die Demonstrationsobjekte zeigt Bild 7. Mehrere Pflanzkübel wurden aus den Mischungen mit RCG bzw. Blähton als Vergleich hergestellt. Ihre Außenflächen wurden mittels CNC-Technik bearbeitet. Außerdem wurden die Kübel teilweise mit einem Hydrophobierungsmittel behandelt. Die Pflanzkübel stehen auf dem Gelände der Beton- und Naturstein Babelsberg GmbH (BNB) und der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) zur Langzeitbeobachtung der Dauerhaftigkeitseigenschaften.

Bild 7: Demonstrations- und Monitoringobjekte aus Leichtbeton mit RCG (links: Pflanzkübel, rechts: Einbau von Betonsitzsteinen als Teichbegrenzung auf dem BAM-Gelände)

Für das finale Demonstrationsobjekt mischte BNB mit den in größeren Mengen verfügbaren halbtechnisch hergestellten RCG-HT ca. 400 l Leichtbeton, um daraus drei radial geformte Betonsitzsteine der Maße 1200 mm x 420 mm x 210 mm zu produzieren. Zusätzlich enthielten die Betonmischungen eisenhaltige gelbe oder schwarze Farbpigmente, so dass die Bauteile in gelb, hellgrau und anthrazit gefertigt wurden. Alle Betonteile wurden halbseitig hydrophobiert. Die Sitzsteine fanden auf dem Gelände der BAM zur Randbebauung eines Teiches Verwendung. Im Rahmen der Planung einer Innenhofsanierung wurden sie als Ersatz für alte stark beschädigte Betonelemente eingebaut. Neben dem praktischen Nutzen ermöglicht dieser Standort auch ein leichtes Langzeitmonitoring der Bauteile.

4. Fazit und Ausblick

Im Ergebnis wurde ein vollständiger Verwertungsweg vom Reststoff zum Bauprodukt für heterogen zusammengesetzten Mauerwerkbruch entwickelt. Besonders hervorzuheben ist die erstmalige halbtechnische Umsetzung des Gesamtprozesses ab der Mahlung (Mischen-Granulierung-Brennvorgang-Siebung) und die Möglichkeit, durch den Einsatz von Tonen auf das kostenintensive Blähmittel SiC zu verzichten. Weiterhin wurde ein bedeutender Fortschritt bei der Anwendung der RCG in der Baupraxis erzielt. So wurden neben Pflanzkübeln Leichtbetonsitzsteine als Demonstrationsobjekte produziert, die bereits auf dem Gelände der BAM als Bauteile zur Innenhofgestaltung eingebaut wurden. Diese Musterbauteile mit RCG erreichen die volle Funktionalität eines Leichtbetons.

Die Technologie muss zukünftig vor allem im Hinblick auf das Scale-Up weiterentwickelt werden. Trotz der insgesamt positiven Ergebnisse der halbtechnischen Versuche traten Probleme mit einer stabilen Prozessführung im Drehrohrofen auf, die nur durch Anpassungen in den Rezepturen der RCG und technologische Änderungen im Gesamtprozess gelöst werden können. In Zukunft bedarf es zudem weiterer Bemühungen zur Realisierung des Gesamtprozesses bei einem Hersteller, der auch die thermische Prozessstufe im Drehrohrofen abdecken kann. Weiterhin ist eine Umsetzung der im Projekt entwickelten Prozesskette zur Produktion leichter RC-Gesteinskörnungen im großtechnischen bzw. wenigstens im Pilotmaßstab erforderlich, um eine konkrete Vermarktung der RCG zu erreichen.

Dank

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) für die Förderung des Verbundprojekts „RC-Leichtgranulate“ im Rahmen des Zentralen Innovationsprogramms Mittelstand (ZIM).

Quellen

[1] Mineralische Bauabfälle Monitoring 2014. Bericht zum Aufkommen und zum Verbleib mineralischer Bauabfälle im Jahr 2014, Hrsg.: Bundesverband Baustoffe – Steine und Erden e.V., Berlin, 2017

[2] A. Müller, A. Schnell, K. Rübner, Aufbaukörnungen aus Mauerwerkbruch, Chemie Ingenieur Technik 84 (2012) 10, 1780-1791

[3] A. Müller, A. Schnell, K. Rübner, Die Herstellung von Leichtgranulaten aus Mauerwerkbruch, Mauerwerk 17 (2013) 6, 365-371

[4] A. Müller, A. Schnell, K. Rübner, The Manufacture of Lightweight Aggregates from Recycled Masonry Rubble, Construction and Building Materials 98 (2015) 376-387

[5] A. Müller, A. Weiß, A. Schnell, Up-Cycling von Mauerwerkbruch, Recycling Magazin 04 (2011) 30-33

[6] C. Riley, Relation of chemical properties to the bloating of clays, J. Am. Ceram. Soc. (1951) 34, 121-128

[7] A. Schnell, A. Müller, Heterogeneous Construction and Demolition Waste as Raw Material for the Production of Lightweight Aggregates, Proceedings of the 26th International Conference on Solid Waste Technology and Management, Philadelphia, PA, USA, 2011,134-140

[8] A. Schnell, A. Müller, H.-M. Ludwig, Heterogener Mauerwerkbruch als Rohstoffbasis zur Herstellung von leichten Gesteinskörnungen, Tagungsband der 18. Internationalen Baustofftagung ibausil, Band 2, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar, Weimar 2012, S. 1098-1106

[9] A. Schnell, A. Müller, K. Rübner, H.-M. Ludwig, Mineralische Bauabfälle als Rohstoff für die Herstellung leichter Gesteinskörnungen, Recycling und Rohstoffe, Band 5, TK Verlag, Neuruppin 2012, 469-494

[10] A. Schnell, K. Rübner, H.-M. Ludwig, Herstellung von Leichtgranulaten aus mineralischen Reststoffen für die Anwendung in Leichtbetonen und Mörteln, Tagungsband der 19. Internationalen Baustofftagung ibausil, Band 2, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar, Weimar 2015, S. 259-266

[11] Schnell, A., Rübner, K.:, Vöge, M., Ludwig, H.-M.: Halbtechnische Herstellung von Recycling-Granulaten aus Mauerwerkbruch-Ton-Mischungen und ihre Anwendung in Leichtbeton. In: Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 4., TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, S. 329-342, 2017

[12] Ergebnisbericht IBU-tec Advanced Materials AG, Weimar 2016

[13] DIN EN 13055-1, Leichte Gesteinskörnungen, Teil 1: Leichte Gesteinskörnungen für Beton, Mörtel und Einpressmörtel, Beuth Verlag GmbH, Berlin 2002/2004

[14] DIN EN 206-1, Beton, Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität, Beuth Verlag GmbH, Berlin 2001/2005

[15] DIN 1045-2, Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton, Teil 2: Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität - Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1, Beuth Verlag GmbH, Berlin 2008

[16] DIN EN 12390-1, 2, 3, Prüfung von Festbeton, Beuth Verlag GmbH, Berlin 2001-2011

[17] DIN EN 1339, Anhang H, Platten aus Beton - Anforderungen und Prüfverfahren, Beuth Verlag GmbH, Berlin 2003

[18] DIN CEN/TS 12390-9, Prüfung von Festbeton, Teil 9: Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand – Abwitterung, Beuth Verlag GmbH, Berlin 2006

Ansprechpartner:

Alexander Schnell
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 7
99423 Weimar
alexander.schnell@uni-weimar.de

Dr. Katrin Rübner
Bundesanstalt für Materialforschung
und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
katrin.ruebner@bam.de

Authors van de Wouw, P.M.F., Florea, M.V.A., Brouwers, H.J.H.

Influence of Distribution Modulus and MSWI Bottom Ash Aggregate Replacement on Zero-Slump Concrete Mix Design

1. Introduction

Through the incineration of municipal solid waste (MSWI), in a waste-to-energy plant, electric power and hot water are produced. Annually, this results in approximately 18 million tonnes of bottom ash (BA) being produced in Europe (1.7 million tonnes in the Netherlands) [1], [2]. Currently, this is either stockpiled, limitedly applied as road base material, or, in the Netherlands, for some specifically treated BA fractions the application as aggregate in concrete is becoming more accepted.
Concrete, with a worldwide production of approximately 33 billion tonnes annually, accounts for the use of 27 billion tonnes of aggregates per year [3]. Hence, both the consumption of raw materials and the lowering of the environmental impact of concrete have attracted attention in recent years [4], [5]. To this end, the application of industrial by-products such as MSWI BA have been extensively studied as potential aggregate replacement for the production of concrete [6]–[12]. With the application of BA in concrete, stockpiling, the extraction of virgin materials, and the CO_2 production footprint can be reduced [13]–[16].
Concrete mass products such as paving blocks, kerbstones, masonry blocks, roofing tiles, sewage pipes, and concrete slabs, are produced with earth-moist or zero-slump concrete (ZSC), otherwise known as earth-moist concrete or no-slump concrete. Contrary to concrete with a plastic consistency, after filling and intense vibratory compaction under compression, the unhardened product is directly extractable and successively transferrable to a curing location with controlled conditions [17]. Most ZSC does not contain reinforcement which can be harmed by chlorides present in BA. In comparison with a regular vibrated concrete, ASR is found to be less of a problem in ZSC due to a higher porosity and larger pores, enabling a bigger volume of ASR gel, resulting in less expansion and a lower amount of cracks [18]. Furthermore, since ZSC is scarcely used in a structural application, it is a safe application in the unforeseen circumstance that a deficiency should occur.

The packing of continuously graded particles was studied by Andreasen and Andersen (A&A) [19] who based their work on that of Fuller & Thomsen [20]. This resulting in a semi-empirical equation for the cumulative volume fraction *F(D)*. Funk & Dinger [21] further developed this work, introducing the modified version of the A&A equation:

$$F(D) = \frac{D^q - D_{min}^q}{D_{max}^q - D_{min}^q} \qquad (1)$$

where
D = particle size;
D_{min} = minimum particle size;
D_{max} = maximum particle size;
q = distribution modulus.

Making use of the modified A&A equation, Brouwers and Radix [22] proposed a particle-packing based mix design method for self-consolidating concrete (SCC). This methodology is flexible regarding materials and applications by altering the physical

constraints (real-world limits), logical constraints (boundary conditions reflecting requirements for the designed concrete), and policy constraints (boundary conditions set by standards and legislation). Therefore, it has been applied in applications such as: SCC [23]–[25], ultra-high performance concrete [26]–[28], ultra-lightweight concrete [29]–[31], and ZSC [32]–[35].

This study focusses on investigating how the mix design of ZSC is influenced by coarse and fine aggregate replacement with BA over a distribution modulus range.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

A mixture used for the carrier layer of ZSC products is used as a starting point. This mixture consists of five components: cement, fine and coarse aggregates, water, and a plasticising admixture. A blended Portland cement (CEM III/A 42.5N) was selected as binder because it works well in full scale production and has been proven to be beneficial for the implementation of BA [36], [37]. To enable the optimisation of the PSD while maintaining an equal binder (cement) content (v/v %) throughout the different mixtures, a commercially available quartz powder is included in the mix design as inert virgin filler. A quartz sand (125 μm-4.0 mm) extracted in the Netherlands is used in the original mix design and applied as fine virgin aggregate. To enable a continuous grading of particles in accordance with the modified A&A equation, a virgin quartz micro sand is used to fill the gap between the PSD of the cement and the fine aggregates. The coarse virgin aggregates used, consist of a broken limestone (1.0-11.2 mm) from Belgium. A lignosulfonate-based plasticising admixture is used to assist in the compaction of the ZSC mixtures. The plasticiser dosage is fixed at a plasticiser/binder ratio of 0.1% and, as the cement dosage is fixed, it is therefore equal for all mixtures (v/v %).

The BA used in this study for the replacement of natural aggregates was obtained from a municipal solid waste-to-energy plant in the Netherlands. The investigated 63 μm-16 mm granulate fraction is the result of extensive prior treatment in the form of weathering, size reduction, dry and wet separation of organics, magnetic and para-magnetic extraction of metals, and washing. It has been sampled according to EN 932-1 [38]. Prior to further analysis, the material was dried at 105 °C to an oven-dry state where a constant mass was reached [39]. By doing so, the moisture content was determined (10.67%, ±1.01%), a correct particle size distribution (PSD) can be obtained in accordance with EN 933-1 and EN 933-2 [40], [41] (with additional sieve sizes: 22.4 mm, 11.2 mm, 5.6 mm, 2.8 mm, 1.4 mm, 710 μm, 355 μm, 180 μm, and 91 μm), and the effect of agglomeration during the sieve analysis is minimised. In order to investigate the influence of both fine and coarse aggregate replacement, the 63 μm-16 mm oven-dried BA is sieved into respectively a <2 mm and an >2 mm fraction which correlates best with the size fractions of the virgin aggregates replaced. By sieving a second set of BA samples at 2 mm prior to oven drying, the intrinsic moisture content of both the fine and coarse BA fraction generated was determined, being 13.70% (±0.03%) and 7.79% (±0.19%), respectively. Based on this, an overall pre-saturation level of 10.0% was chosen for the 63 μm-16 mm BA, resulting in a 12.5% and 7.1% pre-saturation for respectively the fine and the coarse BA fraction in order to minimise the loss of mechanical resistance, workability and durability. The corresponding pre-saturation water was added to the oven-dried BA fractions and left to equilibrate in an air tight container for a minimum of 1 week while being turned over daily.

Fig. 1. PSDs of all granular materials applied

With the addition of the quartz powder and micro sand to the standard mix design a reference mix is created which allows for: an equal binder content, a continuous grading, and a compensation for differences between the PSD of the virgin aggregates and the BA. Hence, including the pre-saturated coarse and fine BA fraction, a collection of seven granular materials are used. Their PSDs are given in Fig. 1.

2.2. Experimental process

2.2.1. Experiment design

Fig. 2. Geometric presentation of the inscribed central composite design for the 3 natural variables: (1) sand replacement (0-100%), (2) gravel replacement (0-100%), and (3) distribution modulus (q: 0.25-0.40)

Tab. 1. Mixture variable values

	Mix	Sand repl. (vol.-%)	Gravel repl. (vol.-%)	q
Factorial (cube points)	**1**	21.1	21.1	0.28
	2	78.9	21.1	0.28
	3	21.1	78.9	0.28
	4	78.9	78.9	0.28
	5	21.1	21.1	0.37
	6	78.9	21.1	0.37
	7	21.1	78.9	0.37
	8	78.9	78.9	0.37
Axial (star points)	**9**	0	50	0.33
	10	100	50	0.33
	11	50	0	0.33
	12	50	100	0.33
	13	50	50	0.25
	14	50	50	0.40
Centre (point)	**15**	50	50	0.33
	16	50	50	0.33
	17	50	50	0.33
	18	50	50	0.33

This study employs a spherical central composite design approach [42] to acquire a broad understanding on the interaction and influence of the 3 independent variables

(sand replacement, gravel replacement, and distribution modulus (q)) on ZSC mix design. Consequently, just 18 mix designs are needed out of a potential 125 (5^3) for 3 independent variables distributed over 5 levels in the ranges of 0-100% sand replacement, 0-100% gravel replacement, and a distribution modulus of 0.25-0.40 as suggested by Hüsken [33] (Fig. 2), (Tab. 1), strongly reducing the necessary number of tests to quantify the above-mentioned correlations. To determine the reproducibility of the results, the design of centre point (15-18) is reproduced in quadruplicate.

2.2.2. Mixture development methodology

The abovementioned 18 mix designs are defined by the values given in Tab. 1, the PSDs given in Fig. 1, and the densities of the materials. Additional constraints are: BA <2 mm replaces both sand and micro sand, BA >2 mm replaces gravel, and the binder content is fixed (vol.-%). With the Brouwers and Radix' mix design method [22], the ratios of all solid ingredients are calculated to compose the optimal particle gradation given by the modified A&A equation (Eq. 1). This is achieved by approaching unity for R^2 between composed mix PSD and the target PSD [43].

The algorithm in Brouwers and Radix' method [22] uses a volume-based expression of the particles based on the materials individual specific density (ρ^{spe}) as this is more suitable than using the retained mass of the sieve analysis when composing a mix with materials of different densities. However, in contrast to commonly used aggregates, BA contains a considerable porosity. ρ^{spe} solely takes into account the skeletal volume (solid material and closed pores) of the material, resulting in a larger effective volume at an equal ρ^{spe} for particles with an open porosity. Hence, ρ^{spe} is not applicable for porous materials. When the pores of the BA are assumed to be non-permeable to any of the present solid particles, the envelope volume (V_E) of particles, including porosity and voids, is most applicable.
Generally, the bulk density of both the original and the replacement material are used to exchange materials by volume. However, since the ZSC samples are compacted in the Intensive Compaction Tester (ICT, see 2.2.3), the compacted bulk density or ICT density (ρ^{ICT}) of the aggregates is determined under equal conditions. In this, the PSD of the BA is adjusted to represent the PSD of replaced aggregates as closely as possible to achieve an equal void fraction (φ). Correlating the obtained ρ^{ICT}s together with the ρ^{spe} of the virgin aggregate fraction considered, an average ρ^{E} is approximated for the equivalent BA fraction. Due to dissimilarities in both the particle shapes of the materials and the potential fracturing of particles, the acquired φ can deviate from being equivalent. Nevertheless, initial tests indicated the resulting ρ^{E} value to be practicable.

2.2.3. Sample preparation and testing

The solids for 3 specimens were dry mixed with a planetary mixer (Hobart, model A-200-FM) in a 10 litre bowl at 107 rpm for 1 minute prior to an additional 3 minutes after the addition of water and plasticizer. Sequentially, the mixing bowl was covered to prevent dehydration prior to further processing.
A gyratory ICT (Invelop Oy, model ICT-100R) is used in the compaction of the ZSC samples (**Fig. 3**c.). The working principle of the ICT (**Fig. 3**a.) relies on the application of a constant pressure (F_{ict}) on a sample placed in a cylindrical mould. The mould rotates at a maximum of 120 rpm for up to 512 work cycles (n) at a gyratory angle (α_{ict}) whereby

the sample height (H_{ict}) is continuously measured. As a result of the gyratory inclination a shear movement develops, aiding the compaction (**Fig. 3**b.). The settings applied, recommended by Hüsken [33] for ZSC samples produced with the ICT, are given in Tab. 2.

Fig. 3. Intensive Compaction Tester: a. Working principle [33], [44], b. Shear body of sample [45], c. ICT produced BA containing ZSC cylinder

Tab. 2. Gyratory Intensive Compaction Tester settings

Parameter	Symbol	Units	Available range	Selected
Compaction pressure	$\mathrm{F}_{\mathrm{ict}}$	kPa	<330	250
Gyratory angle	α_{ict}	mrad	<50	40
Cycle number	*n*	–	2–512	150
Velocity		rpm	30-120	60
Sample height	H_{ict}	mm	100-110	±105
Mould diameter	*Ø*	mm	100	100

The applied pressure can potentially affect the integrity of the particles due to crushing or grinding [46]. However, since the forces applied are (at least) comparable with ZSC production in practice, its occurrence is an acknowledged side effect of the process. Multiple test samples of each mix were prepared with the ICT to determine the optimal moist state to achieve sufficient compaction (based on packing fraction), yet show no sign of excess water (the so-called “slurry point”) [34]. The 15 resulting recipes were used to create 6 concrete samples per mix for further analysis.

3. Results and discussion

As can be seen in Fig. 4, the achieved R^2 is for all resulting values are close to unity; however, sand replacement (R_{s}), gravel replacement (R_g), and distribution modulus (q) have a different influence. The R^2 value for R_s is nearly equal with a slight increase at 50% replacement. This can be explained by the fact that the ratio between sand and micro sand is not fixed, resulting in less constraints to optimise the mixture. R_g shows a near unity value for 0% followed by a distinctly lower value at 20%, gradually increasing over the higher replacement levels. With a maximum particle size (D_{max}) of ±16.0 mm, the BA gravel is coarser than the replaced limestone gravel with a D_{max} of ±11.2 mm. In

turn, at low replacement levels, with an equivalently low content of the largest size fraction, the adjustment of D_{max} from 11.2 mm to 16.0 mm cannot be compensated, resulting in a decreased R^2. With an increase in q, R^2 decreases. This is caused by the reduced slope in the target curve for the smaller size fractions together with an increased slope for the larger size fractions, in turn resulting in a higher deviation.

Fig. 4. R_s, R_g, and q vs. R^2

Fig. 5. R_s, R_g, and q vs. W_t, W_m, and W_s

The water content of the mixes is determined by the required workability and it depends on the 3 independent variables investigated (**Fig. 5**). The total water content in the mix (W_t) is composed of the pre-saturation water in the BA (W_s) together with the water (including plasticiser) added during the mixing (W_m). For an increase in q, it can be seen that W_s remains near equal while W_t is reduced under influence of W_m, which is related to a lower powder content (Fig. 6). Due to its higher binder content in the fines, this results in a lower W_t/B (Fig. 7). As expected, **Fig. 5** shows a near equal powder content for R_s and R_g, where the small deviations can be linked to the deviations in material PSDs. In both W_t and W_s, an increase can be seen for R_s and R_g. W_m, however, decreases with an increase in replacement.

Fig. 6. R_s, R_g, and q vs. powder content

Fig. 7. R_s, R_g, and q vs. W_t/B

This indicates that, during the mixing, per percent of fine and coarse BA replacement, sufficient water is released by the BA to reduce 0.23% and 0.39% of mixing water,

respectively. Additionally, as the workability remains equal, it can be concluded that with the addition of both fine and coarse pre-saturated BA, the amount of water in the system is increased without a water increase in the paste (Fig. 7). At a later stage, this additional water can contribute to hydration by supporting internal curing as suggested by Keulen et al. [37].
Based on the materials properties and the mix proportions, the theoretical maximum density of the mix can be calculated (**Fig. 8**). In this, ideal particle packing without any air content is assumed. For both R_s and R_g, as expected, the density decreases with increased replacement. The deviation from the trend at 0% replacement for R_g can be linked to the larger D_{max} of the BA >2 mm, inherently shifting the gradation curve and correlating properties.

Fig. 8. R_s, R_g, and q vs. calculated density

Fig. 9. R_s, R_g, and q vs. measured density

The measured density of the compacted concrete samples is displayed in **Fig. 9**. The deviation between the calculated and the measured density is a measure for the air content, shown in **Fig. 10**.

Fig. 10. R_s, R_g, and q vs. calculated air content

Prior research and guidelines indicated an air content of 3-9% for ZSC [17], [33], [47], [48]. Except for R_s at 0% and 100%, and q at 0.33, the values are in that range. In contrast

to the presented ICT results, the compaction energy applied in practice is larger, in turn resulting in a lower air content closer to the 3-9% range.

4. Conclusions

Based on the presented results and discussion it can be concluded that for ZSC containing BA:

- pre-saturation of fine and coarse BA at respectively 12.5% and 7.1% reduces the required mixing water correspondingly with 0.23% and 0.39% per percent of aggregate replacement,
- while maintaining an equal workability, therefore, maintaining an equal amount of water in the paste, the addition of both fine and coarse pre-saturated BA increases the total amount of water in the system. This additional water can potentially contribute to hydration by facilitating internal curing at a later stage,
- at an equal cement content and workability, increasing the q-value leads to a reduced powder content and therefore a higher binder concentration in the powders, in turn, resulting in a lower water-binder ratio,
- the use of the envelope volume (including porosity and voids) of particle is proposed since the skeletal volume is an unsuitable characteristic for particle packing optimisation with porous materials. With this, the overall density of the concrete is found to decrease with an increase for both fine and coarse aggregate replacement with BA,
- The expected range for air content is only exceeded under specific conditions of the ICT compacted samples and is expected to improve in full scale operation.

Future work will extend the study into the influence of the investigated variables (sand and gravel replacement by MSWI BA, and distribution modulus) on the hardened properties (e.g. technical quality, environmental impact, etc.) of the ZSC mixes.

Acknowledgements

The authors wish to express their gratitude to the NWO/TTW-foundation (project 13318, Development of eco-concretes by using industrial by-products), Mineralz, Attero, ENCI, v.d. Bosch Beton, Struyk Verwo, and CRH Europe Sustainable Concrete Centre for their provision of material, knowledge and financial support in this project, as well as to the Cement-Concrete-Immobilisates sponsor group at TU Eindhoven: Rijkswaterstaat Grote Projecten en Onderhoud, Graniet-Import Benelux, Kijlstra Betonmortel, Rijkswaterstaat Zee en Delta - District Noord, BTE, Selor, GMB, Geochem Research, Icopal, BN International, Eltomation, Knauf Gips, Hess AAC Systems, Kronos, Joma, Cement&BetonCentrum, Heros, Inashco (chronological order of joining).

References

[1] CEWEP, “Bottom Ash Factsheet,” 2015. [Online]. Available: www.cewep.eu. [Accessed: 15-Feb-2018].

[2] CEWEP, “Country Report 2012-2013 The Netherlands,” 2014.

[3] P. K. Mehta and P. J. M. Monteiro, *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*, Fourth. New York, Chicago, San Francisco, Athens, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, Singapore, Sydney, Toronto: McGraw-Hill Education, 2014.

[4] T. Xu, T. Galama, and J. Sathaye, “Reducing carbon footprint in cement material making: Characterizing costs of conserved energy and reduced carbon emissions,” *Sustain. Cities Soc.*, vol. 9, pp. 54–61, Dec. 2013.

[5] E. Tkaczewska, R. Mróz, and G. Łój, “Coal–biomass fly ashes for cement production of CEM II/A-V 42.5R,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 633–639, Mar. 2012.

[6] R. Cioffi, F. Colangelo, F. Montagnaro, and L. Santoro, “Manufacture of artificial aggregate using MSWI bottom ash.,” *Waste Manag.*, vol. 31, no. 2, pp. 281–8, Feb. 2011.

[7] X.-G. Li, Y. Lv, B.-G. Ma, Q.-B. Chen, X.-B. Yin, and S.-W. Jian, “Utilization of municipal solid waste incineration bottom ash in blended cement,” *J. Clean. Prod.*, vol. 32, pp. 96–100, Sep. 2012.

[8] U. Müller and K. Rübner, “The microstructure of concrete made with municipal waste incinerator bottom ash as an aggregate component,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 8, pp. 1434–1443, 2006.

[9] B. Quenee, G. Li, J. M. Siwak, and V. Basuyau, *Waste Materials in Construction Wascon 2000 - Proceedings of the International Conference on the Science and Engineering of Recycling for Environmental Protection, Harrogate, England 31 May, 1–2 June 2000*, vol. 1. Elsevier, 2000.

[10] R. Siddique, “Use of municipal solid waste ash in concrete,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 55, no. 2, pp. 83–91, Dec. 2010.

[11] S. Sorlini, A. Abbà, and C. Collivignarelli, “Recovery of MSWI and soil washing residues as concrete aggregates,” *Waste Manag.*, vol. 31, no. 2, pp. 289–297, Feb. 2011.

[12] B. Juric, L. Hanzic, R. Ilić, and N. Samec, “Utilization of municipal solid waste bottom ash and recycled aggregate in concrete.,” *Waste Manag.*, vol. 26, no. 12, pp. 1436–42, Jan. 2006.

[13] J. M. Chimenos, M. Segarra, M. A. Fernández, and F. Espiell, “Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 64, no. 3, pp. 211–222, Feb. 1999.

[14] R. del Valle-Zermeño, J. Formosa, J. M. Chimenos, M. Martínez, and A. I. Fernández, “Aggregate material formulated with MSWI bottom ash and APC fly ash for use as secondary building material.,” *Waste Manag.*, vol. 33, no. 3, pp. 621–7, Mar. 2013.

[15] A. A. Al-Rawas, A. Wahid Hago, R. Taha, and K. Al-Kharousi, “Use of incinerator ash as a replacement for cement and sand in cement mortars,” *Build. Environ.*, vol. 40, no. 9, pp. 1261–1266, Sep. 2005.

[16] C. C. Wiles, “Municipal solid waste combustion ash: State-of-the-knowledge,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 47, no. 1–3, pp. 325–344, May 1996.

[17] Stutech, “Aardvochtig beton, Stutech report No. 22,” ’s Hertogenbosch, The Netherlands (in Dutch), 2005.

[18] G. Lee, T.-C. Ling, Y.-L. Wong, and C.-S. Poon, “Effects of crushed glass cullet sizes, casting methods and pozzolanic materials on ASR of concrete blocks,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, no. 5, pp. 2611–2618, May 2011.

[19] A. H. M. Andreasen, “Ueber die Beziehung zwischen Kornabstufung und Zwischenraum in Produkten aus losen Körnern (mit einigen Experimenten),” *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 50, no. 3, pp. 217–228, 1930.

[20] W. B. Fuller and S. E. Thomson, “The Laws of Proportioning Concrete,” *Trans. Am. Soc. Civ. Eng.*, 1907.

[21] J. E. Funk and D. R. Dinger, *Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions: Applied to Ceramic Manufacturing*. Boston, MA: Kluwer Academic Press, 1994.

[22] H. J. H. Brouwers and H. J. Radix, “Self-Compacting Concrete: Theoretical and experimental study,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 11, pp. 2116–2136, Nov. 2005.

[23] X. Wang, K. Wang, P. Taylor, and G. Morcous, “Assessing particle packing based self-consolidating concrete mix design method,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 70, pp. 439–452, Nov. 2014.

[24] M. Hunger, *An integral design concept for ecological self-compacting concrete*. 2010.

[25] M. Hunger and H. J. H. Brouwers, “Natural Stone Waste Powders Applied to SCC Mix Design,” *Restor. Build. Monum.*, vol. 14, no. 2, pp. 131–140, 2008.

[26] R. Yu, P. Spiesz, and H. J. H. Brouwers, “Mix design and properties assessment of Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete (UHPFRC),” *Cem. Concr. Res.*, vol. 56, pp. 29–39, 2014.

[27] R. Yu, P. Spiesz, and H. J. H. Brouwers, “Development of an eco-friendly Ultra-High

Performance Concrete (UHPC) with efficient cement and mineral admixtures uses," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 55, pp. 383–394, Jan. 2015.
[28] R. Yu, P. Spiesz, and H. J. H. Brouwers, "Development of Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete (UHPFRC): Towards an efficient utilization of binders and fibres," *Constr. Build. Mater.*, vol. 79, pp. 273–282, Mar. 2015.
[29] Q. L. Yu, P. Spiesz, and H. J. H. Brouwers, "Ultra-lightweight concrete: Conceptual design and performance evaluation," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 61, pp. 18–28, Aug. 2015.
[30] R. Yu, D. V. van Onna, P. Spiesz, Q. L. Yu, and H. J. H. Brouwers, "Development of Ultra-Lightweight Fibre Reinforced Concrete applying expanded waste glass," *J. Clean. Prod.*, vol. 112, pp. 690–701, Jan. 2016.
[31] D. M. A. Huiskes, A. Keulen, Q. L. Yu, and H. J. H. Brouwers, "Design and performance evaluation of ultra-lightweight geopolymer concrete," *Mater. Des.*, vol. 89, pp. 516–526, Jan. 2016.
[32] G. Hüsken and H. J. H. Brouwers, "Development of eco earth-moist concrete," vol. 5950, no. 1995, pp. 97–105, 2009.
[33] G. Hüsken, *A multifunctional design approach for sustainable concrete*. 2010.
[34] G. Hüsken and H. J. H. Brouwers, "On the early-age behavior of zero-slump concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 3, pp. 501–510, Mar. 2012.
[35] G. Hüsken and H. J. H. Brouwers, "A new mix design concept for earth-moist concrete: A theoretical and experimental study," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 10, pp. 1246–1259, Oct. 2008.
[36] B. Quenee, G. Li, J. M. Siwak, and V. Basuyau, "The use of MSWI (Municipal solid waste incineration) bottom ash as aggregates in hydraulic concrete," *Waste Manag. Ser.*, vol. 1, pp. 422–437, Jan. 2000.
[37] A. Keulen, A. van Zomeren, P. Harpe, W. Aarnink, H. A. E. Simons, and H. J. H. Brouwers, "High performance of treated and washed MSWI bottom ash granulates as natural aggregate replacement within earth-moist concrete.," *Waste Manag.*, Feb. 2016.
[38] EN 932-1, *Tests for general properties of aggregates - Part 1: Methods for sampling*. 1996.
[39] S., Mindness, Young J F, Darwin D., *Concrete*, 2nd ed. Prentice Hall, Pearson Education, Inc. Upper Saddle River, NJ 07458, 2003.
[40] EN 933-1, *Tests for geometrical properties of aggregates - Part 1: Determination of particle size distribution - Sieving method*. CEN, 2012.
[41] EN 933-2, *Tests for geometrical properties of aggregates - Part 2: Determination of particle size distribution - Test sieves, nominal sizes of apertures*. CEN, 1995.
[42] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, vol. 2. 2012.
[43] R. Yu, *Development of sustainable protective ultra-high performance fibre reinforced concrete (UHPFRC)*. 2014.
[44] A. Käppi and E. Nordenswan, "Workability of No-Slump Concrete," *Concr. Int.*, vol. 29, no. 3, pp. 37–41, 2007.
[45] Invelop oy, *Operating Instructions Intensive Compaction Tester model ICT-100R (c0251/C)*. 2005.
[46] F. V. Mueller and O. H. Wallevik, "Linking solid particle packing of Eco-SCC to material performance," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 54, pp. 117–125, Nov. 2014.
[47] R. Bornemann, *Untersuchungen zur Modellierung des Frisch- und Festbetonverhaltens erdfeuchter Betone*. 2005.
[48] D. A. Abrams, "Proportioning Concrete Mixtures," in *Proceedings of the 18th Annual Convention of the American Concrete Institute*, 1922, vol. 18, no. 2, pp. 174–181.

Autors:

ir. P.M.F.van de Wouw — P.M.F.v.d.Wouw@tue.nl
dr. Dipl.-Ing. M.V.A.Florea — M.V.A.Florea@tue.nl
prof.dr.ir. H.J.H. Brouwers — Jos.Brouwers@tue.nl
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513
5600 MB Eindhoven, the Netherlands

Von Prof. Dr. Paul Lörke, Köln/Deutschland

Besonderheiten der Mineralbildung in Abhängigkeit von der Rohgemisch-Feinheit

1. Einleitung

Das extrem grobe Mahlen des Rohgemischs führt beim Klinkerbrennen zu tiefgreifenden Veränderungen im Bestand der durch die Festkörperreaktionen bildenden Minerale und der daraus entstehenden Schmelze, deren Bildungstemperatur auf bis zu 1100 °C sinkt. Die durch die Festkörperreaktionen im extrem groben Rohgemisch entstehenden niedrigbasischen Silikate (S, CS, CAS_2, C_2AS, C_3S_2) bilden an SiO_2-reiche leichtschmelzende Eutektika, die nach dem reinen C-S-A-Diagramm mit der Alitbildung nicht im Gleichgewicht sind. Beim konventionell feinen Rohgemisch befindet sich die bei 1300 °C entstehende an Al_2O_3- und Fe_2O_3-reiche Schmelze mit der Alitbildung im Gleichgewicht. Die ab ca. 1300 °C ständige Anwesenheit der an Al_2O_3- und Fe_2O_3-reichen Schmelze gewährt den Ablauf der Alitbildung bis zum Ende des Brennens. Im diesem Zusammenhang entsteht die Frage, ob die Bildung einer im Gleichgewicht mit der Alitbildung stehenden an SiO_2-reichen Schmelze durch einer MgO-Anreicherung möglich ist. Darauf kann die Analyse des CaO-SiO_2-MgO-Diagramms im Vergleich zu CaO-SiO_2-Al_2O_3- und CaO-SiO_2-Al_2O_3- Fe_2O_3-Diagrannen mit XRD-Analyse an Brennproben beantworten.

2 Aufbereitungen der Rohgemische.
2.1 Mahlen in der Laborkugelmühle.

Die Rohstoff-Proben wurden zunächst getrocknet und mittels eines Backen-Brechers auf ca. 8 mm herunter gebrochen. Anschließend erfolgte das Mahlen der gebrochenen Rohstoffe in der Laborkugelmühle. Der Kalkmergel- und der Kalkstein wurden auf die gewünschten Rückstände auf dem 80 µm und 200 µm Sie gebracht. Es wurde hierbei ein speziell für diese Versuche zusammengestellte Kugelsatz verwendet. Der Füllungsgrad der Mühle mit Kugeln lag bei ca. 30%.

1.2 Fraktionsmischungen

Der für das neue Verfahren in einer Laborkugelmühle vorbereiteten Rohstoffe wurden extrem grob auf einen Rückstand auf dem 80 µm- Sieb von 50 % bei einem Rückstand auf dem 200 µm Sieb von ca. 10 % in einem Korngrößenbereich von 0-1000 µm aufgemahlen. Der Eisenerz und die Flugasche wurden, wie es auch nach allgemein gültigen Vorstellungen für die konventionelle Technologie erforderlich ist, unter 80 µm gemahlen.

Die Kalkmergel- und Kalksteinkomponente wurden auf den 80 und 200 µm Sieben in folgende Fraktionen getrennt: 0-80, 80-200 und 200-1000 µm. Um eine saubere Trennung zu gewährleisten wurde die Fraktionen nach der Siebung auf 80 und 200 µm Sieben manuell gepinselt. Das dabei nach dem 80 und 200 µm Sieb entstandene Durchganggut wurde entsprechend zu den Fraktionen <80 µm und 80-200 µm zuge-

führt. Aus den aufgezählten Fraktionen wurden Fraktionsmischungen vorbereitet, die in Tabellen 1 dargestellt sind

Tabelle 1: Fraktionsmischungen.

Rückstand auf dem 80 µm Sieb, %	Massenanteile in %		
	Fraktion <80 µm	Fraktion 80-200 µm	Fraktion 200-1000 µm
20	80	15	5
30	70	25	5
40	60	35	5
50	50	45	5
60	40	55	5
70	30	65	5
80	20	75	5

Um den Einfluss des Verhältnisses der < 80 µm- zur > 80 µm- Kornklassen von Rohstoffen bzw. des Rückstandes auf dem 80 µm Sieb der Rohgemische auf deren Reaktivität zu untersuchen, wurden aufgrund der durchgeführten Berechnungen Rohmischungen aus den o. g. Fraktionen der Rohstoffe und den unter 80 µm gemahlenen Eisenerz und Flugasche hergestellt. Die Verhältnisse zwischen den Rohstoffen sind in der Tabelle 2 und die chemische Zusammensetzung der Rohstoffgemische in der Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 2: Rohmehlzusammensetzung.

Rückstand auf dem 80 µm Sieb	**20**	**30**	**40**	**50**	**60**	**70**	**80**
Kalkstein	64,60	62,92	60,99	59,48	57,28	55,91	53,62
Mergel	31,59	33,31	35,23	36,75	38,97	40,37	42,53
Eisenerz	1,69	1,64	1,66	1,65	1,63	1,60	1,73
Asche	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12
Gesamt	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Rohgemische unterscheiden sich somit in ihrem Verhältnis der Kalkmergel- und Kalksteinfraktionen zwischen < 80 µm und > 80 µm. Die Kalkmergel- und Kalksteinfraktion zwischen 200 und 1000 µm liegt in allen Rohgemischen bei 5 % konstant.

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung der Rohgemische, bestimmt mit RFA.

Chemische Analyse von Rohgemischen							
Rückstand auf dem 80 µm Sieb	**20**	**30**	**40**	**50**	**60**	**70**	**80**
GLV	36,05	36,10	36,09	36,11	36,04	36,05	36,09
SiO_2	13,45	13,38	13,40	13,35	13,40	13,33	13,43
Fe_2O_3	4,20	4,18	4,19	4,17	4,19	4,17	4,17
Al_2O_3	1,90	1,88	1,89	1,88	1,89	1,87	1,92
CaO	42,30	42,05	42,12	41,97	42,12	41,88	42,22
MgO	0,75	0,75	0,75	0,74	0,75	0,74	0,76
Summe	98,65	98,35	98,44	98,23	98,38	98,04	98,59

Den Mischungsrechnungen lag die RFA-Analyse der Fraktionsmischungen zugrunde. Die Modelrohgemische wurden auf die Module des Betriebsofenmehls eingestellt.

3 Brennbedingungen

Für die statischen Brennversuche wurden aus den Rohmehlen Tabletten mit konstantem Gewicht von 4 g, konstantem Durchmesser von 20 mm bei konstantem Pressdruck von 200 bar hergestellt. Die gepressten Tabletten wurden in einem elektrischen Hochtemperatur-Kammerofen bei 900, 1000, 1100, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400 und 1450 °C auf folgende Weise gebrannt:

Für jedes Brennen wurden von jedem Rohgemisch Tabletten in den auf 800 °C vorläufig vorgeheizten Laborofen eingebracht und zwecks eines gleichmäßigen Durchwärmens der Brenntabletten 3 min isotherm gehalten. Anschließend wurden die Tabletten von 800 °C auf 900, 1000, 1100, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400 und 1450 °C mit einer gleichmäßigen Aufheizgeschwindigkeit von 40 °C/min, und abschließend jeweils 1 min isotherm gehalten. Die Tabletten für 1450 °C wurden zusätzlich 15 und 30 min isotherm gehalten. Danach wurden die gebrannten Tabletten aus dem Ofen geholt und rasch mit Pressluft auf Raumtemperatur abgekühlt. Die gebrannten Tabletten jedes Rohgemischs wurden auf die erforderliche Feinheit zerkleinert und der Gehalt an den freien Kalk nach nasschemischer Methode bestimmt.

4 Chemische Charakteristiken von Klinkern

Die Daten der Zusammensetzung und der Kenngröße von Klinkern sind in der Tabelle 4 zusammengefasst. Die vom Zementhersteller definierten Module des Ofenmehls spiegeln Rohgemische (Tab 3) und Klinker (Tab. 4) wider.

Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung von Klinkern, bestimmt mit RFA, daraus ermittelte Rechengrößen und nach Bogue berechnete Phasengehalte.

Chemische Analyse und Kennwerte von Klinkern							
Rückstand auf dem 80 µm Sieb	20	30	40	50	60	70	80
SiO_2	21,03	20,94	20,96	20,90	20,95	20,84	21,02
Fe_2O_3	6,57	6,55	6,55	6,53	6,54	6,52	6,52
Al_2O_3	2,97	2,94	2,95	2,95	2,95	2,93	3,01
CaO	66,14	65,82	65,91	65,69	65,85	65,49	66,07
MgO	1,18	1,17	1,18	1,16	1,17	1,16	1,19
Summe							
Kenngröße							
KSt II	97	97	97	97	97	97	97
SM	2,21	2,21	2,21	2,21	2,21	2,21	2,21
TM	2,21	2,23	2,22	2,22	2,22	2,22	2,17
Potentielle Phasenbestandteile							
C_3S	61,06	60,62	60,76	60,51	60,70	60,26	61,14
C_2S	14,26	14,32	14,30	14,30	14,28	14,31	14,16
C_3A	12,38	12,38	12,37	12,31	12,35	12,31	12,19
C_4AF	9,02	8,95	8,98	8,97	8,98	8,92	9,15

5. Reaktionsvermögen der Rohstoffgemische bei statischen Brennversuchen

Die Freikalkgehalte nach den statischen Brennversuchen sind in der Tabelle 5 dargestellt. Die Einbindung des Freikalkes in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und dem Rückstand auf dem 80 µm Sieb ist zwecks besserer Übersicht als Säule-Diagramm in Bild 1 zu entnehmen.

Tabelle 5: Reaktionsvermögen der Rohstoffgemische in Abhängigkeit von deren Feinheit und der Brenntemperatur.

R_{80} µm, %	Temperatur, °C										
	900	1000	1100	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1450 15 min	1450 30 min
	$CaO_{fr.}$, %										
20	22,8	27,9	23,1	17	10,7	6,28	4,42	3,28	2,38	1,52	0,83
30	21,6	29	25,2	18,8	12,8	7,18	5,23	3,59	2,92	0,90	0,63
40	19,5	29,8	25,7	19,4	13,4	7,62	5,46	4,32	3,26	1,24	0,68
50	19,7	30,3	28	20,9	15,6	8,34	6,36	3,64	3,96	1,49	0,76
60	19,2	30,8	28,2	21,3	16,0	8,74	6,59	4,5	4,08	1,68	0,98
70	21,2	31	29,3	22,7	16,7	9,61	7,09	5,03	4,7	1,99	1,24
80	21,2	31,4	30	22,4	17,2	10,3	7,26	5,14	4,48	2,02	1,32

Bei extrem vergröberten Rohgemischen mit Rückständen über 30 % im Vergleich zum konventionellen Rohgemisch mit einem Rückstand auf dem 80 µm Sieb von 20 % sind aufgrund der festgestellten Temperaturabhängigkeit des Freikalkgehalts (Tab. 4 und Abb. 1) folgende Änderungen in der Kinetik der Klinkersinterung zu entnehmen:

- Auf der Entwicklungsstufe der Klinkerbildung durch die topochemischen Reaktionen, die industriell im Wärmetauscher und im Calcinator sowie in den Calcinier- und Übergangzonen des Ofens bis ca. 1100-1200 °C ablaufen, nimmt die Entsäuerung des Calcits und die chemische Einbindung des Freikalks mit Vergröberung des Rohgemischs deutlich ab. Dadurch wird der Maximalgehalt des Freikalks um 40-70 °C in Richtung der höheren Temperaturen verschoben. Dies findet in industrielen Ofenanlagen allerdings keine Bestätigung. Das liegt daran, dass im Zyklonvorwärmer und im langen Nassofen die Wärmeübertragung zwischen den Ofengasen und dem Brenngut beim extrem groben Rohgemisch besser abläuft als beim konventionell feinen [13].
- Der freie Kalkgehalt bei 900 °C in extrem vergröberten Rohgemischen ist niedriger als im konventionell feinen Rohgemisch. Das ist auf die Verzögerung der Calcit-Entsäuerung mit Vergröberung zurückzuführen.
- Im Temperaturbereich zwischen 1000 und 1200 °C nimmt der Differenz des freien CaO mit Rohgemisch-Vergröberung zu. Das ist auf die zunehmend beschränkte CaO-Einbindung zu C_2S, C_3A und C_4AF mit der daraus resultierenden Bildung der SiO_2-reichen Schmelze in groben Rohgemischen zurückzuführen [4-12]. Mit Aufheizen bis auf 1450 °C nimmt der Differenz des $CaO_{fr.}$ mit Rohgemisch-Vergröberung kontinuierlich signifikant ab.
- Mit Aufheizen bis auf 1450 °C bei einer isothermischen Halterdauer von 15 und 30 min ist der freie Kalkgehalt bei Rohgemischen mit Rückständen auf dem 80 µm Sieb 40-50 % am niedrigsten. Das ist auf die höhere Schmelzmenge bei extrem groben Rohgemischen über 1300 °C im Vergleich zu konventionell feinen zurückzuführen.

Bild 1: Reaktionsvermögen der Rohstoffgemische in Abhängigkeit von der Temperatur und deren Feinheit bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 40 °C /min.

6. Vorbereitung der festen Reste nach der $CaO_{fr.}$-Auflösung für XRD-Untersuchungen.

Die ablaufende Mineralbildung durch die Festkörperreaktionen und die daraus resultierende Bildung der SiO_2-reichen Schmelze ab 1100 °C in den extrem groben Rohgemischen wäre sinnvoll zu untersuchen. Dafür wurden 3 Rohgemische mit Rückständen auf dem 80 µm Sieb von 20 % (konventionell fein) sowie 50, und 70 % (extrem grob) ausgewählt, die auf 1100, 1200 und 1250 °C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 40 °C/min aufgeheizt wurden.

Beim Aufheizen der extrem groben Rohgemische auf 1100, 1200 und 1250 °C mit einer Geschwindigkeit von 40 °C/min ohne isotherme Haltung, wie es sich herausstellte, sind die durch die Festkörperreaktionen entstandenen niedrigbasischen Silikate und Alumosilikate diffraktometrisch amorph und lassen sich deshalb nicht identifizieren.

Um die niedrigbasischen diffraktometrisch amorphen Phasen zu identifizieren, wurde der $CaO_{fr.}$ im aus wasserfreien Glycerin und Ethanol bestehenden Lösungsmittel [1] aufgelöst. Die verbleibenden festen Reste von auf 1100, 1200 und 1250 °C aufgeheizten Rohgemischen wurden nach dem Trocken bei 1100 °C innerhalb von 10 min isotherm thermisch behandelt. Das lässt die amorphen nicht identifizierbaren Phasen kristallisieren und in unveränderten Mengen nach XRD quantitativ identifizieren. Der ausgewählte Temperaturbereich von 1100 bis 1250 °C lässt die Menge der zu bildenden ab 1100 °C SiO_2-reichen und ab 1300 °C konventionellen Schmelzen abschätzen.

7. Mineralbildung in Abhängigkeit von der Rohgemisch-Feinheit nach den XRD.

Die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen sind in der Tabelle 6 dargestellt. Daraus ist zu entnehmen, dass auch beim für den Okermanit vorhandenen Überschuss vom zur Festkörperreaktionen fähigen CaO, d. h. nicht nur beim extrem groben Rohgemisch, sondern auch beim konventionell feinen bei 1100-1250 °C die Bildung von MgO-haltigen Mineralen (Okermanit $C_2MgSi_2O_7$, Merwinit $C_3Mg[SiO_4]_2$, Bredigit $C_7Mg[SiO_4]_4$) abläuft. Das MgO-ärmste Mineral Bredigit wird dabei in höchsten Mengen 5,2-8,2 % unabhängig von der Brenntemperatur und der Feinheit des Rohgemischs gebildet. An zweiter Stelle befindet sich Okermanit mit 2-6,6 %. Das weist auf die hohe Beständigkeit der genannten Minerale und kann als Voraussetzung für die Bildung der an MgO angereicherten SiO_2-reichen Schmelze werden, die mit Alitbildung zeitlich im Gleichgewicht bleiben kann.

Nach Ergebnissen [2, 3] ist die Bildung von Okermanit und dessen Festlösungen mit Gehlenit bei 1200-1300 °C nur beim Mangel des zur Festkörperreaktionen fähigen CaO, d. h. bei groben Rohgemischen, möglich. Nach in der Tabelle 6 dargestellten Ergebnissen läuft die Bildung von Okermanit auch beim konventionell feinen Rohgemisch ab. Die in [2, 3] vorhandenen Ergebnissen stehen damit im Widerspruch zu in Tabelle 6 geschilderten Ergebnissen.

Tabelle 6: Mineralogische Bestand der bei 1100 °C gebrannten Rückstände nach der $CaO_{fr.}$-Auflösung der bei 1100, 1200 ü. 1250 °C gebrannten Rohgemische mit R_{80}=20, 50, 70 %.

Temperatur der Aufheizung 1100 °C			
Rückstände auf dem 80 µm Sieb, %	**20**	**50**	**80**
Quartz	0,96	3,36	1,96
Okermanite $C_2MgSi_2O_7$	5,91	3,22	1,67
Merwinite $C_3Mg[SiO_4]_2$			2,19
Bredigite $C_7Mg[SiO_4]_4$	6,44	8,17	5,79
Mg-haltige Minerale, %	**12,35**	**11,39**	**9,65**
Wollastonite CS 1T	2,28	1,49	2,01
Gehlenite C_2AS	1,51	11,54	16,49
C_2F	1,71		
Minerale, die SiO_2-reiche Schmelze bilden, %	**17,85**	**24,42**	**28,15**
Brownmillerite $Ca_2(Al,Fe^{3+})_2O_5$; Ca_2FeAlO_5; $2CaO{\cdot}(Al, Fe)_2O_3$	2,49	2,96	1,29
Brownmillerite $CaFe_{1,2}Mg_{0,4}Si_{0,4}O_5$ (Si,Mg)		5,33	2,63
C_4AF	3,69	2,01	3,14
$C_{12}A_7$ Mayenite	3,30		1,40
Minerale, die konventionelle Schmelze bilden, %	**9,48**	**10,3**	**8,46**
Gesamtschmelzmenge, %	**27,33**	**34,72**	**36,61**
C_2S Alfa (Mumme)	2,40		
C_2S Gamma (Mumme)	1,15		
C_2S Beta (Mumme)	4,27		
C_2S Beta (Jost)	1,37		
Larnit	58,36	61,92	58,89
C_2S-Gesamt	**67,55**	**61,92**	**58,89**
Temperatur der Aufheizung 1200 °C			
Rückstände auf dem 80 µm Sieb, %	**20**	**50**	**80**
Calcite	3,88		

Quartz	0,19	0,15	0,22
Okermanite $C_2MgSi_2O_7$	2,12	6,62	0,63
Merwinite $C_3Mg[SiO_4]_2$			1,45
Bredigite $C_7Mg[SiO_4]_4$	6,05	6,43	5,13
Mg-haltige Minerale %	8,17	13,05	7,21
Wollastonite CS 1T	0,51	1,06	0,74
Gehlenite C_2AS	2,94	1,99	12,30
C_2F			1,10
Minerale, die SiO_2-reiche Schmelze bilden	**11,62**	**16,1**	**21,35**
Brownmillerite $Ca_2(Al,Fe^{3+})_2O_5$; Ca_2FeAlO_5; $2CaO \cdot (Al, Fe)_2O_3$	6,74	5,04	3,84
Brownmillerite $CaFe_{1,2}Mg_{0,4}Si_{0,4}O_5$ (Si,Mg)	1,77	1,70	2,28
C_4AF	0,96	1,79	1,74
$C_{12}A_7$ Mayenite	2,89	3,14	3,29
C_3A Cubik	4,78	2,31	
Minerale, die konventionelle Schmelze bilden	**17,14**	**13,98**	**11,15**
Gesamtschmelzmenge, %	**28,76**	**30,08**	**32,50**
C_2S Alfa			
C_2S			
C_2S			
Larnit	67,18	69,76	67,26
C_2S-Gesamt	**67,18**	**69,76**	**67,26**
Temperatur der Aufheizung 1250 °C			
Rückstände auf dem 80 µm Sieb, %	**20**	**50**	**80**
Calcite	0,82	0,42	
Quartz	0,3	0,38	0,29
Periclase		1,19	
Okermanite $C_2MgSi_2O_7$	2,64	2,60	6,64
Merwinite $C_3Mg[SiO_4]_2$			2,84
Bredigite $C_7Mg[SiO_4]_4$	6,30	4,66	7,89
Mg-haltige Minerale %	**8,94**	**7,26**	**17,37**
Wollastonite CS 1T	1,58	0,75	0,92
Gehlenite C_2AS	0,02	2,75	2,10
CA		0,30	
C_2F		2,55	1,93
Minerale, die SiO_2-reiche Schmelze bilden	**10,54**	**13,61**	**22,32**
Brownmillerite $Ca_2(Al,Fe^{3+})_2O_5$; Ca_2FeAlO_5; $2CaO \cdot (Al, Fe)_2O_3$	5,69	4,22	3,26
Brownmillerite $CaFe_{1,2}Mg_{0,4}Si_{0,4}O_5$ (Si,Mg)	1,15	1,55	1,75
C_4AF	0,52	0,64	2,30
$C_{12}A_7$ Mayenite	1,49	2,30	1,93
C_3A Cubic	9,21	6,37	0,63
Minerale, die konventionelle Schmelze bilden	**18,06**	**15,08**	**9,87**
Gesamtschmelzmenge, %	**28,60**	**28,69**	**32,19**
C_2S Alfa(Mumme)	0,5		
C_2SGamma(Mumme)	0,6		
C_2SBeta(Mumme)	1,37	1,44	
C_2SBeta(Jost)	0,62		
Larnit	53,14	60,50	60,26
C_2S-Gesamt	**56,23**	**61,94**	**60,26**

C_3SMonoclinic	14,04	7,38	7,25

7.1 Mineralbildungen bei 1100 °C.

Es ist allgemein bekannt, dass im Rohgemisch mit konventioneller Feinheit (R_{80}=20%) die Bildung der SiO_2-reichen Schmelze bei 1100-1250 °C nicht möglich ist [2-12]. Nach dem in der Tabelle 6 und im Bild 2 dargestellten mineralogischen Bestand die Ursache liegt daran, dass beim Rohgemisch mit konventioneller Feinheit (R_{80}=20%) bei 1100 °C der Gehalt an niedrig basischen Mineralen, wie CS, C_2F und vor allem C_2AS und $C_{12}A_7$ sehr niedrig ist. Ohne die kann die SiO_2-reiche Schmelze nicht entstehen. Die eisenfreien SiO_2-reichen Eutektika können sich bei 1100 °C und darüber in Anwesenheit von mindestens drei Hauptmineralien in Systemen CS-CAS_2-S und CS-C_2AS-CAS_2 bilden [4-8].

In extrem groben Rohgemischen beteiligen sich nach der XRD-Analyse praktisch vollständig folgende Minerale: Gehlenit C_2AS, Wollastonit CS, Okermanit $C_2MgSi_2O_7$, Merwinit $C_3Mg[SiO_4]_2$, Bredigit $C_7Mg[SiO_4]_4$. Nicht ganz vollständig können sich daran folgende Minerale beteiligen: Brownmillerit $CaFe_{1,2}Mg_{0,4}Si_{0,4}O_5$ (Si,Mg), $Ca_2(Al, Fe^{3+})_2O_5$. Diese begünstigen die Bildung der SiO_2-reichen Schmelze. Deshalb im Rohgemisch mit konventioneller Feinheit (R_{80}=20%) die Mineralien, die scheinbar die SiO_2-reiche Schmelze bei 1100 °C bilden könnten, als voraussichtlich (scheinbar) bezeichnete Menge zu verstehen ist.

Die Menge von Mineralien, die SiO_2-reiche Schmelze nach XRD bei 1100 °C bilden, erhöht sich mit Vergröberung der Rohgemische von voraussichtlichen (scheinbaren) 17,85 % bei konventioneller Feinheit (R_{80}=20%) auf tatsächlichen 28,15 % bei extrem grober Feinheit mit einem Rückstand auf dem 80µm Sieb von 70 % (Bild 2). Nach dem Verhältnis liegen diese Schmelzmenge-Werte jedoch deutlich unter als das 2 Fache. Die absoluten Werte diese Zahlen liegen allerdings maßgebend höher als bei 1200 und 1250 °C. Das ist auf verhältnismäßig niedrigen Gehalt von C_2S als bei 1200 °C zurückzuführen.

Der gesamte Gehalt an den Mg-haltigen Mineralen nimmt unter den die SiO_2-reiche Schmelze zu bildenden Mineralien von voraussichtlichen (scheinbaren) 12,35 % für konventionelle Feinheit (R_{80}=20%) auf tatsächlichen 9,65 % für extrem grobe umgekehrt ab (Bild 2). Das ist auf die Bildung des Mg- haltigen Brownmillerits $CaFe_{1,2}Mg_{0,4}Si_{0,4}O_5$ (Si,Mg) nur in den extrem groben Rohgemischen zurückzuführen.

40
35
30
25
20
15
10
5
0

Menge, %

20 50 70

Rückstand auf dem 80 µm Sieb, %

Gehlenit-Menge
SiO2-reiche Schmelzmenge
Mg-haltige Schmelzmenge
Konventionelle Schmelzmenge
Gesamte Schmelzmenge

Bild 2: Die Menge von Mineralien, die SiO_2-reiche und konventionelle Schmelzen in Rohgemischen in Abhängigkeit vom Rückstand auf dem 80 µm Sieb bei 1100 °C nach XRD bilden.

Es ist allgemein bekannt, dass die konventionelle Schmelze bei ca. 1280-1300 °C entsteht. Die Menge von bei 1100 °C gebildeten Mineralien, die konventionelle Schmelze ab ca. 1280 °C bilden, bleibt mit Vergröberung der Rohgemische bei Werten von 9,48 % für die konventionelle Feinheit (R_{80}=20 %) und von 10,3 und 8,46 % entsprechend für extrem grobe Feinheiten mit einem Rückstand auf dem 80 µm Sieb von 50 und 70 % relativ konstant.

Die bei 1280 °C potentiell zu bildende Gesamtschmelzmenge für das Rohgemisch konventioneller Feinheit (R_{80}=20%) kann bei 1100 °C nicht ca. 27,33 % sondern abzüglich die SiO_2-reiche Schmelze nur noch maximal 9,48 betragen. Da die konventionelle Schmelze ab ca. 1280 °C entstehen kann, ist die Bildung nur SiO_2-reiche Schmelze bei 1100 °C und nur in extrem groben Rohgemischen vor der vollständigen Umwandlung des Anortit-Minerals zum Gehlenit in einer Menge von 24-28 % möglich. Die Viskosität der SiO_2-reichen Schmelze ist bei 1100“C noch zu hoch, um die Reaktionen über die Schmelze effizient ablaufen zu lassen.

7.2 Mineralbildungen bei 1200 °C.

Die Menge von Mineralien, die SiO_2-reiche Schmelze bei 1200 °C bilden, nimmt mit Vergröberung der Rohgemische von voraussichtlichen (scheinbaren) 11,62 % bei konventioneller Feinheit (R_{90}-20 %) auf tatsächlichen 21,35 % bei extrem grober Feinheit mit einem Rückstand auf dem 80 µm Sieb von 70 % ebenfalls zu (Bild 3). Das ist allerdings weniger als bei 1100 °C. Das Verhältnis der Schmelzmenge-Werte steigt fast auf das 2-Fachen. Nach absoluten Werten bleiben die Zahle allerdings maßgebend niedriger als bei 1100 °C. Die Mg-haltigen Minerale bleiben unter den die SiO_2-reiche Schmelze bildenden Mineralen bei gleicher Vergröberung mit deren Mengen von 8,17 %, 13,05 bis auf 7,21 % ohne Trend.

Bild 3: Die Menge von Mineralien, die SiO_2-reiche und konventionelle Schmelzen in Rohgemischen in Abhängigkeit vom Rückstand auf dem 80 µm Sieb bei 1200 °C nach XRD bilden.

Aus den Ergebnissen der XRD-Analyse ist zu schließen, dass beim konventionell feinen Rohgemisch (R_{80}=20%) die SiO_2-reiche Schmelze ebenfalls wie bei 1100 °C nicht gebildet werden kann. Darüber beweist die fortgeschrittene Bildung von hochbasischem C_3A beim konventionell feinen Rohgemisch (R_{80}=20%) in einer Menge von 4,78 % bei 2,31 % für extrem grobes Rohgemisch mit einem Rückstand auf dem 80 µm von 50 % und bei voller C_3A-Abwesenheit mit 70 %. Dabei liegt der C_2AS-Gehalt beim Rohgemisch konventioneller Feinheit (R_{90}-20%) bei 2,94 % relativ niedrig und beim extrem grober Feinheit mit Rückständen auf dem 80 µm Sieb 50 % bei 1,99 % und 70 % bei 12,30 % relativ hoch (Bild 3). Die letzte Zahl ist eine gute Voraussetzung für die Bildung der SiO_2-reichen Schmelze. Für die Bildung der SiO_2-reichen Schmelze bei extrem groben Rohgemischen können sich außer Gehlenit C_2AS, Wollastonit CS, Okermanit $Ca_2Mg[Si_2O_7]$, Merwinit $C_3Mg[SiO_4]_2$, Bredigite $Ca_7Mg(SiO_4)_4$ noch Brownmillerite $CaFe_{1,2}Mg_{0,4}Si_{0,4}O_5$ (Si,Mg) und $Ca_2(Al, Fe^{3+})_2O_5$; beteiligen.

Die Menge von Mineralien, die ab 1280 °C konventionelle Schmelze in den bei 1200 °C gebrannten Ruhgemischen bilden, sinkt mit Vergröberung der Rohgemische von 17,14 % bei konventioneller Feinheit (R_{80}=20%) bis auf 11,15 % bei extrem grober Feinheit mit einem Rückstands auf dem 80 µm Sieb von 70 % ab (Bild 3), d. h. deutlich weniger als um das 2 Fachen.

7.3 Mineralbildungen bei 1250 °C.

Die Menge von Mineralien, die SiO_2-reiche Schmelze in den bei 1250 °C gebrannten Rohgemischen bilden, erhöht sich mit Vergröberung des Rohgemisches von voraussichtlichen (scheinbaren) 10,54 % bei konventioneller Feinheit (R_{90}-20%) auf tatsächlichen 22,32 % bei extrem grober Feinheit mit einem Rückstand auf dem 80µm Sieb von 70 % (Bild 4). D. h., dass das Verhältnis diese Werte durch die Vergröberung mehr als um das 2-Fachen steigt. Das ist deutlich stärker als in den bei 1200 °C gebrannten Rohgemischen. Die Mg-haltigen Minerale tendieren mit Vergröberung des Rohgemischs ebenfalls zur Zunahme deren Menge, genauer gesagt, von 8,94 % für konven-

tionelle Feinheit (R_{90}-20%) bis auf 17,37% für extrem grobe Feinheit (R_{90}-70%). Der gesamte Anteil der SiO_2-reichen Schmelze beträgt dabei 22,32 %. Bei ca. 80 %-en Anteil der Mg-haltigen Minerale in der SiO_2-reichen Schmelze entstehen gute Voraussetzungen für die Alit-Bildung über an MgO angereicherte SiO_2-reiche Schmelze bei extrem groben Rohgemischen. So eine Schmelze kann im Gleichgewichtzustand mit der Alit-Bildung zeitlich befinden [3] und damit die Alitbildung begünstigen. Mit CaO-Auflösung und nachfolgender Alit-Kristallisation aus der an MgO angereicherten SiO_2-reichen Schmelze nimmt deren Menge wegen des verstärkten MgO-Einbaus in das Alit-Kristallgitter allerdings kontinuierlich ab. Dadurch wird mit der Temperaturerhöhung > 1300 °C die Alitbildung parallel durch die konventionelle Schmelze zunehmend weiter ablaufen.

Daraus folgt, dass mit der Temperaturerhöhung von 1200 auf 1250 °C die Menge der SiO_2-reichen Schmelze im extrem groben Rohgemisch tatsächlich steigt und im konventionell feinen scheinbar sinkt. Wegen der vollständigen Al_2O_3-Einbindung zum C_3A (C_3A-Gehalt 7,21 %) und der C_3S-Bildung in einer Menge von 14,04 % ist die Bildung der SiO_2-reichen Schmelze im Rohgemisch der konventionellen Feinheit (R_{80}=20%) unmöglich.

Die Menge von Mineralien, die konventionelle Schmelze in den bei 1250 °C gebranntem Rohgemischen zu bilden haben, sinkt mit Vergröberung der Rohgemische von 18,06 % bei konventioneller Feinheit (R_{80}=20%) bis auf 9,87 % bei extrem grober Feinheit (R_{80}=70%) (Bild 4). D. h., dass etwa um das 2 Fachen abnimmt. Dabei liegt die Menge der bei ca.1300 °C konventionell zu bildenden Schmelze in bei 1250 °C gebrannten Rohgemischen konventioneller Feinheit höher als in bei 1200 °C und extrem grober Feinheit mit 70 % Rückstand auf dem 80µm Sieb umgekehrt niedriger als in bei 1200 °C gebrannten Rohgemischen.

35
30
25
20
15
10
5
0
Menge, %
20
50
70
Rückstand auf dem 80 µm Sieb, %
C3A Cubic
C3S Monoclinic
SiO2-reiche Schmelznebge
Mg-haltige Schmelzmenge
Konventionelle Schmelzmenge
Gesamte Schmelzmenge

Bild 4: Die Menge von Mineralien, die SiO_2-reiche und konventionelle Schmelzen in Rohgemischen in Abhängigkeit vom Rückstand auf dem 80 µm Sieb bei 1250 °C nach XRD bilden.

Aus den dargestellten Daten folgt, dass die maximale Schmelzmenge beim Rohgemisch mit konventioneller Feinheit bei 18,06 % und mit extrem grober Feinheit bei Rückständen auf dem 80 µm Sieb von 50 und 70 % entsprechend bei 28,69 % und 9,87+22,32=32,19 % liegt. Daraus folgt, dass bei Rohgemischen extrem grober Fein-

heit die Schmelzmenge maßgebend höher ist als bei konventioneller Feinheit. Das begünstigt die Alitbildung.

7.4 Schmelzmengen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Aus den in Tabelle 7 dargestellten XRD-Untersuchungen ist folgendes zu schließen: Die Menge von Mineralien, die konventionelle Schmelze ab 1280 °C im Rohgemisch der konventionellen Feinheit (R_{80}=20) zu bilden haben, nimmt mit Erhöhung der Aufheizungstemperatur von 1100 bis auf 1250 °C kontinuierlich von 9,84 bis auf 18,06 % zu. Die Menge von Mineralien, die konventionelle Schmelze ab 1280 °C im Rohgemisch der extrem groben Feinheit (R_{80}=70) zu bilden haben, steigt mit Erhöhung der Aufheizungstemperatur von 1100 bis auf 1250 °C deutlich schwächer von 8,46 bis auf 9,87 % an. Das ist auf die deutlich verlangsamte Bildung von C_4AF und C_3A (Tab. 6) infolge des Mangels von zu Festkörperreaktionen fähigen CaO-Körnern zurückzuführen [4-12].

Tabelle 7: Die Menge von Mineralien, die konventionelle, SiO_2-reiche und einschließlich MgO-anteilige Schmelze in den bei 1100, 1200 und 1250 °C gebrannten Rohgemischen der konventionellen (R_{80}=20) und extrem groben (R_{80}=70) Feinheit bilden.

	Schmelzmenge, %		
Schmelzarte	1100 „C	1200 °C	1250 °C
Gesamte SiO2-reiche vom Rohgemisch mit R80=70	28,15	21,35	22,32
Mg-anteilige SiO2-reiche vom Rohgemisch R_{80}=70	9,65	7,21	17,37
Konventionelle vom Rohgemisch R_{80}=20	9,48	17,14	18,06
Konventionelle vom Rohgemisch R_{80}=70	8,46	11,15	9,87
Gesamtschmelze vom Rohgemisch R_{80}=20	9,48	17,14	18,06
Gesamtschmelze vom Rohgemisch R_{80}=70	36,61	32,50	32,19

Die Menge von Mineralien, die an MgO angereicherte gesamte SiO_2-reiche Schmelze im Rohgemisch der extrem groben Feinheit (R_{80}=70) bilden, nimmt mit Erhöhung der Aufheizungstemperatur von 1100 bis auf 1250 °C von 28,15 bis auf 22,32 % ab. Der MgO-haltige Anteil der Mineralien für die SiO_2-reiche zu bildende Schmelze steigt dabei von 9,65 bis auf 17,37 % an. Das ist darauf zurückzuführen, dass mit der Temperaturerhöhung die Voraussetzungen für Bildung besonders der MgO-reichen Minerale begünstigen werden.

Die ab 1280 °C gesamt zu bildende Schmelzmenge im Rohgemisch der konventionellen Feinheit (R_{80}=20) steigt mit der Temperaturerhöhung von 1100 auf 1250 °C von 9,84 bis auf 18,06 % zu. Das ist auf die Zunahme von C_4AF- und C_3A-Mengen (Tab. 6) zurückzuführen.

Die gesamt bildende Schmelzmenge im Rohgemisch der extrem groben Feinheit (R_{80}=70) nimmt von 36,61 bei 1100 °C bis auf 32,19 % bei 1250 °C etwas ab. Diese enorm größeren Schmelzmengen lassen die Übersättigung der Schmelze an der Grenzoberfläche zwischen der CaO-Festphase und der Schmelze signifikant verringern. Damit wird die Auflösung der CaO-Teilchen in der Schmelze der extrem groben Rohgemische beschleunigt [4-12].

Mit der Temperaturerhöhung über 1300 °C wird die Alitbildung in Rohgemischen der extrem groben Feinheit (R_{80}=70) parallel auch durch die konventionelle Schmelze weiter zunehmend ablaufen und damit beschleunigt.

7.5 Mineraliengehalte in den bei 1100, 1200 und 1250 °C gebrannten Rohgemischen der konventionellen (R_{80}=20) und der extrem groben (R_{80}=50 und 70) Feinheit.

Die durch die Temperaturerhöhung bedingte C_2AS-Abnahme vor allem in der SiO_2-reichen Schmelze der extrem groben Rohgemische (Tab. 8) wird durch folgende Minerale kompensiert: Brownmillerit $Ca_2(Al,Fe^{3+})_2O_5$; Brownmillerite $CaFe_{1,2}Mg_{0,4}Si_{0,4}O_5$ (Si,Mg). Das löst eine Senkung der konventionellen Schmelzmenge in den extrem gruben Rohgemischen aus, die in Tabellen 6, 7 und Bildern 2-4 nachvollziehen ist.

Tabelle 8: C_2AS-Gehalt in den bei 1100, 1200 und 1250 °C gebrannten Rohgemischen der konventionellen (R_{80}=20) und der extrem groben (R_{80}=50 und 70) Feinheit.

	R_{80}=20 %	R_{80}=50 %	R_{80}=70 %
Gehlenite C_2AS 1100	1,51	11,54	16,49
Gehlenite C_2AS 1200	2,94	1,99	12,30
Gehlenite C_2AS 1250	0,02	2,75	2,10

Der gesamte C_2S-Gehalt beim konventionell feinen Rohgemisch bleibt mit der Temperaturerhöhung von 1100 auf 1200 °C gleicher (Tab. 9). Mit der Temperaturerhöhung auf 1250 °C nimmt der gesamte C_2S-Gehalt ab. Das ist auf die **C_2S**-Einbindung zum Alit ab 1250 °C durch die Festkörperreaktionen zurückzuführen.

Tabelle 9: C_2S-Gehalt in den bei 1100, 1200 und 1250 °C gebrannten Rohgemischen der konventionellen (R_{80}=20) und der extrem groben (R_{80}=50 und 70) Feinheit.

	R_{80}=20 %	R_{80}=50 %	R_{80}=70 %
C_2S-Gesamt 1100 °C	67,55	61,92	58,89
C_2S-Gesamt 1200	67,18	69,76	67,26
C_2S-Gesamt 1250	56,23	61,94	60,26

Bei extrem groben Rohgemischen nimmt der gesamte C_2S-Gehalt mit der Temperaturerhöhung von 1100 auf 1200 °C zuerst zu und danach mit Erreichen 1250 °C ab. Eine deutliche Zunahme des C_2S-Gehalts beim Aufheizen der extrem groben Rohgemische auf 1200 °C ist wie folgt zu erklären: Die Bildung der SiO_2-reiche Schmelze löst infolge deren signifikant höheren Benetzungsenergie als bei konventioneller Schmelze die Zerspaltung der zur Festkörperreaktionen unfähigen groben CaO-Körner zu feinen Teilchen aus. Dies führt zur CaO-Auflösung in der SiO_2-reiche Schmelze. Daraus resultiert die Belit-Kristallisation direkt aus der an Basizität zugenommenen SiO_2-reiche Schmelze [4-12].

Eine leichtere Abnahme des C_2S-Gehalts durch die Einbindung zum Alit bei weiterer Aufheizung auf 1250 °C in den extrem groben Rohgemischen im Vergleich zum konventionell feinen ist auf die mangelnde Basizität der hochviskosen SiO_2-reichen Schmelze zurückzuführen. Eine durch das Aufheizen über 1250-1300°C ausgelöste Abnahme der Viskosität bei höher bleibender Benetzungsenergie der SiO_2-reichen Schmelze führt zur intensivierten Zerspaltung der groben CaO-Körner und zur daraus resultierenden Beschleunigung der Alitbildung. Diese Ergebnisse und Erläuterungen stimmen mit dem Ablauf des freien CaO-Gehalts in Abhängigkeit von der Rohgemischfeinheit überein (Tabelle 5 und in Bild 1).

Tabelle 10: Quarz-Gehalt in den bei 1100, 1200 und 1250 °C gebrannten Rohgemischen der konventionellen (R_{80}=20) und der extrem groben (R_{80}=50 und 70) Feinheit.

	R_{80}=20 %	R_{80}=50 %	R_{80}=70 %
Quarz 1100	0,96	3,36	1,96
Quarz 1200	0,19	0,15	0,22
Quarz 1250	0,3	0,38	0,29

Der Quarzgehalt in den von 1100 auf 1200 °C aufgeheizten Rohgemischen (Tab. 10) nimmt unabhängig von deren Feinheit auf 0,15-0,22 % erheblich ab. Weitere Aufheizung bis auf 1250 °C löst keine relevante Auswirkung auf den Quarzgehalt aus. Daraus folgt, dass die Quarzkörner genug fein sind, um praktisch bereits bei 1200 °C chemisch gebunden zu sein.

Der Gehalt an das Mg-reichste niedrig basische Mineral Okermanit ($C_2MgSi_2O_7$) im von 1100 auf 1200 °C aufgeheizten konventionell feinen Rohgemisch nimmt zuerst erheblich ab und bleibt danach bei 1250 °C praktisch konstant. Das Mg-ärmere Mineral Merwinite ($C_3Mg[SiO_4]_2$) entsteht nur im gröbsten Rohgemisch, dessen Gehalt mit der Temperaturerhöhung von 1100 auf 1200 °C zuerst erheblich abnimmt und danach bei 1250 °C wieder zunimmt. Der Gehalt an das Mg-ärmste Mineral Bredigit ($C_7Mg[SiO_4]_4$) bleibt unabhängig von der Aufheiztemperatur und der Feinheit des Rohgemischs praktisch konstant. Der Gehalt an dem Mg- und SiO_2-haltigen Brownmillerit ($CaFe_{1,2}Mg_{0,4}Si_{0,4}O_5$ (Si,Mg)) nimmt mit der Temperaturerhöhung von 1100 °C bis auf 1250 °C deutlich ab. Das ist auf die Bildung von an MgO angereichertem Alit ab 1200-1250 °C zurückzuführen [7-9, 11].

Über für die Alit-Bildung erreichte notwendige Basizität der Neubildungen, die im konventionell feinen Rohgemisch bis 1300 °C nur durch die Festkörperreaktionen stattfinden, bestätigt das C_3A-Auftreten ab 1200 °C. Die erreichte Basizität für die Alit-Bildung über die SiO_2-reiche Schmelze in extrem groben Rohgemischen bestätigt das C_3A-Auftreten ab 1250 °C. Mit der für die Alit-Bildung ausreichenden Basizität in der bei 1250 °C gebildeten SiO_2-reichen Schmelze tritt der Periklas in einer Menge von 1,19 % auf. Das geschieht allerdings nur beim extrem groben Rohgemisch mit R_{80}=50 %.

8. Elektrowiederstand in Abhängigkeit von der Rohgemisch-Feinheit.

Die Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Wiederstandes in Ohm (der Elektroleitung in 1/Ohm) bei Rohgemischen mit Rückständen auf dem 80 µm Sieb von 20, 50 und 70 % sind in Bildern 5 (a, b, c) dargestellt. Aus den dargestellten Ergebnissen folgt, dass der elektrische Wiederstand mit Temperatursteigerung allgemein sinkt. Mit Erhöhung des Rohgemisch-Rückstandes auf dem 80µm Sieb von 20 % für konventionelle Feinheit auf 50 und besonders auf 70 % für extrem grobe Feinheit nimmt der elektrische Wiederstand in Rohgemischen bei gleichen Temperaturen besonders im Bereich 1150- 1300 °C enorm ab.

2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500

Widerstand in Ohm

1150 1250 1350 1450

Temperatur in °C

a) Rückstand auf dem 80 µm Sieb 20 %

2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500

Widerstand in Ohm

1150 1250 1350 1450

Temperatur in °C

b) Rückstand auf dem 80 µm Sieb 50 %

Widerstand in Ohm (500–2000) vs. Temperatur in °C (1150–1450)
c) Rückstand auf dem 80 µm Sieb 70 %
Bild 6: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Wiederstandes in Ohm (der Elektroleitung) bei Rohgemischen mit Rückständen auf dem 80 µm Sieb a) 20, b) 50 und c) 70 %.

Das ist durch die Bildung in extrem groben Rohgemischen ab 1100 °C der SiO_2- reichen Schmelze ausgelöst worden [4-12]. Im konventionell feinen Rohgemisch im Bereich 1100-1300 °C bildet keine Schmelze. Ab ca. 1300 °C nach XRD-Analyse entsteht die konventionelle an Al_2O_3- und Fe_2O_3-reiche Schmelze nicht nur in konventionell feinen sondern auch in extrem groben Rohgemischen. In extrem groben Rohgemischen ab 1300 °C sind damit beide Schmelzarte vorhanden. Die daraus ausgelöste Zunahme der Gesamtschmelzmenge führt zur Senkung auch ab 1300 °C des elektrischen Wiederstandes. Daraus folgt, dass die signifikante Abnahme des elektrischen Wiederstands in extrem groben Rohgemischen durch die ab 1100 °C gebildete an MgO-angereichte SiO_2-reiche Schmelze und durch die signifikant zugenommene Schmelzmenge bereits ab ca. 1100 °C und besonders ab ca. 1300 °C ausgelöst ist. Die daraus resultierende enorm zugenommene Diffusionsübertragung von Ionen bedingt in Brennproben der extrem groben Rohgemische mit der Temperaturerhöhung bis auf 1450 °C die höchste Reaktionsfähigkeit (Tab. 5 und Bild 1). Damit lassen sich alle dargestellten Ergebnisse von Reaktionsfähigkeit und XRD durch den elektrischen Wiederstand ergänzen und erklären.

9. Analyse der Phasengleichgewichte in Systemen CaO-Al_2O_3-SiO_2 und CaO-MgO-SiO_2.

Bemerkenswert ist die prinzipielle Möglichkeit der Bildung von Alit im CaO-MgO-SiO_2-System (Bild 7). Das erfolgt durch das Scheiden der Alit-Kristalle aus der Schmelze im ternären Gleichgewichtspunkt 1 (Bild. 7) mit einem MgO-Gehalt von ca. 10% bei einer verhältnismäßig höheren Temperatur von 1790 °C. Zum Unterschied von dem Gleichgewichtspunkt für die Alit-Bildung durch die konventionelle Schmelze, der im CaO-Al_2O_3-SiO_2-System (Bild. 8) in der Nähe der CaO-Al_2O_3-Linie bei ca. 1450 °C liegt, be-

findet sich dabei der Gleichgewichtspunkt der Bildung von Alit aus der bei 1790 °C entstehenden Schmelze des CaO-MgO-SiO_2-Systems (Bild. 7) auf der gegenüberliegenden Seite in der Nähe der CaO-SiO_2-Linie. Diese an SiO_2- und MgO-reiche Schmelze des CaO-MgO-SiO_2-Systems grenzt unmittelbar an dem Bereich der Bildung der metastabilen SiO_2-reichen Schmelze der CaO-Al_2O_3-SiO_2- und CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2-Systeme (Bild 8) an, die beim Brennen der extrem groben Rohmischung entsteht. Die Temperatursenkung der an SiO_2- und MgO-reichen gleichgewichten Schmelze im CaO-MgO-SiO_2-System kann durch die Auflösung der im Rohgemisch enthaltenen Verbindungen aus Cl, F, Alkalien, Al_2O_3, Fe_2O_3 ausgelöst werden.

Abb. 7: Zustandsdiagramm des Systems CaO-MgO-SiO_2.

Bild 8: Phasengleichgewichte im System CaO-Al_2O_3-SiO_2..

Daraus folgt, dass wesentliche Bedeutung für die Stimulation der Alt-Bildung aus der SiO_2-reichen Schmelze, mit der sich der Alit im C-S-A-System nicht im Gleichgewicht befindet, kann die möglichst maximale MgO-Einbindung in die SiO_2-reiche, leicht schmelzende Klinker-Schmelze der CaO-Al_2O_3-SiO_2- und CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2-Systeme (Bild 8) sein. Die Bildung der mit Fremdoxiden verdünntem und dadurch deutlich leichter schmelzenden Schlacken mit einer Zusammensetzung nah dem gleichgewichten Eutektikum 1 des CaO-MgO-SiO_2-Systems findet in der Metallurgie statt. Aus der an SiO_2- und MgO-reichen, leicht schmelzenden und gleichgewichten Schmelze des Rohgemischs mit einer Zusammensetzung nahe dem ternären Punkt 1 (Abb. 7) können Alit-Kristalle im Gleichgewicht bei niedrigeren Temperaturen ausfallen. Damit wird beim Brennen des extrem groben Rohgemischs die mineralisierende Wirkung von MgO wesentlich verstärkt

10. Zusammenfassung

Beim Aufheizen der extrem groben Rohgemische auf Temperaturen von 1100, 1200 und 1250 °C mit einer Geschwindigkeit von 40 °C/min ohne isotherme Haltung sind die durch die Festkörperreaktionen entstandenen niedrigbasischen Silikate und Alumosilikate diffraktometrisch amorph und lassen sich deshalb nicht identifizieren. Daher wurden die nach der $CaO_{fr.}$-Auflösung im aus den wasserfreien Glycerin und Ethanol bestehenden Lösungsmittel entstandenen festen Reste von bei 1100, 1200 und 1250 °C gebrannten Rohmischungen bei 1100 °C innerhalb von 10 min isotherm thermisch behandelt. Das lässt die amorphen Phasen kristallisieren. Aus XRD-Untersuchungen folgt, dass nicht nur in extrem groben, sondern auch beim konventionell feinen Rohgemischen bei 1100-1250 °C die Bildung von MgO-haltigen Mineralen. wie Okermanit, Merwinit und Bredigit, abläuft. Die Menge von Mineralien, die konventionelle Schmelze ab 1280 °C im Rohgemisch der konventionellen Feinheit (R_{80}=20) bilden, nimmt mit der Temperaturerhöhung von 1100 bis 1250 °C ständig von 9,84 bis auf 18,06 % zu. Die Menge von Mineralien, die konventionelle Schmelze ab 1280 °C im Rohgemisch der extrem groben Feinheit (R_{80}=70) bilden, nimmt mit der Temperaturerhöhung von 1100 bis auf 1250 °C deutlich schwächer von 8,46 bis auf 9,87 % zu. Die Menge von Mineralien, die gesamte SiO_2-reiche an MgO angereicherte Schmelze ab 1100 °C im Rohgemisch der extrem groben Feinheit (R_{80}=70) bilden, nimmt mit der Temperaturerhöhung von 1100 bis auf 1250 °C insgesamt von 28,15 bis auf 22,32 % ab. Der MgO-haltige Anteil der Mineralien für die SiO_2-reiche zu bildende Schmelze steigt dabei von 9,65 bis auf 17,37 % an. Bei ca. 80 % der Mg-haltigen Minerale in der SiO_2-reichen Schmelze entstehen bei extrem groben Rohgemischen gute Voraussetzungen für die Alit-Bildung über an MgO angereicherte SiO_2-reiche Schmelze. So eine Schmelze kann im Gleichgewichtzustand mit der Alit-Bildung befinden und damit die Alitbildung begünstigen.

Dies bestätigt das im Gleichgewicht mit Alitbildung stehende an CaO-, SiO_2- reiche und MgO-arme Eutektikum im Punkt 1 des CaO-MgO-SiO_2-Systems, das an dem Bereich der metastabilen SiO_2-reichen Schmelze in CaO-Al_2O_3-SiO_2- und CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2-Systemen unmittelbar angrenzt. Beim Brennen des extrem groben Rohgemischs entsteht damit die gleichgewichte leichtschmelzende Schmelze, deren Bestand einer Mischung aus zwei erwähnten Systemen entspricht.

Im extrem groben Rohgemisch beim Vergleich mit konventionell feinem Rohgemisch nimmt der elektrische Wiederstand bei 1150- 1300 °C enorm ab. Das ist durch die Bildung in extrem groben Rohgemischen ab 1100 °C der SiO_2-reichen Schmelze ausgelöst. Im extrem groben Rohgemisch sind damit ab 1300 °C beide Schmelzarte vorhanden, wodurch die Schmelzmenge signifikant zunimmt.

11. Literatur:

1. GOCT (ГОСТ) 5382-91. Zemente und Materialen der Zementherstellung. Methoden der chemischen Analyse.
2. Butt, J. M., Sitschöw, M. M., Timaschow, V. V.: Chemische Technologie von Bindemitteln. Moskau, «Hochschule» 1980.
3. Butt, I. M., Timaschov, V. V.: Portlandzementklinker, Moskau- Strojizdat, 1967
4. Lörke, P Energiesparende Zementherstellung durch Optimierung der Rohmehlaufbereitung. „ibausil" Weimar (2003) S. 1-949 – 1-966

5. Lörke, P. Energieeffiziente gesteuerte Klinkerbildung durch Optimierung der C-, S-, A- und F-Verhältnisse nach Rohmehlfraktionen beim extremen Grobmahlen. „i-bausil“ Weimar (2006) S. 1-849 – 1-866
6. Lörke, P. Energieeffiziente gesteuerte Klinkerbildung durch Optimierung der C-, S-, A- und F-Verhältnisse nach Rohmehlfraktionen beim extremen Grobmahlen. „i-bausil“ Weimar (2009) S. 1-849 – 1-866
7. Lörke, P. Innovative, energy-efficient manufacture of cement by means of controlled mineral formation – Part 1. - In: Cement-Lime-Gypsum International. - 64 (2011) No. 1, - pp. 48-58
8. Lörke, P. Innovative, energy-efficient manufacture of cement by means of controlled mineral formation – Part 2. - In: Cement-Lime-Gypsum International. - 64 (2011) No. 2, - pp. 55-63
9. Lörke, P., Röck, R., Herzinger, E.: Energyefficient cement production using an extremely coarse raw mix – Part 2: ZKG International, 6/2013, pp. 48-58.
10. Lörke, P., Chukmarev, A., Korobkov, P.: Betriebserfahrungen der energiesparenden Zementherstellung aus dem extrem groben Rohgemisch- Zement und dessen Anwendung, 3/2014, pp. 76-85.
11. Lörke, P. Innovative, energy-efficient manufacture of cement by means of controlled mineral formation – ALITinform international analytical review. – Nr. 3 (35) 2014 - pp. 16-31.
12. Lörke, P.: Festkörperreaktionen bei thermischer Behandlung des extreme groben Rohgemischs im Zementofen- Zement und dessen Anwendung, 2/2016, pp. 78-84.
13. Lörke, P.: Gründe zur verbesserten Wärmeübertragung bei extrem groben Rohmischungen. „ibausil“ Weimar (2015) S. 1-949 – 1-966.

Prof. Dr. Paul Lörke paul-loerke@web.de
Forschungszentrum „Linotec“
Am Sonnenhut 255, 51109 Köln

Von Prof. Dr. Paul Lörke, Köln/Deutschland

Herstellung von Alinitzement und Buntmetallkonzentrat aus bisher schwer aufbereitenden Rohstoffen

1. Einleitung und Problemstellung

In der gegenwärtigen Zeit, in der die Reserven an mineralischen Rohstoffen merklich abnehmen, werden auch Vorkommen an Buntmetallerzen abbauwürdig, deren Erschließung noch vor wenigen Jahren aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht in Betracht gezogen wurde. Dabei bewegen sich die Konzentrationen der verschiedenen wertvollen Komponenten in den Erzen zwischen 0,01 und ca. 20 %. Aus Gründen des Umweltschutzes und der Energieeinsparung stellt sich die Frage, wie in einem technologischen Ablauf die Wertstoffe vollständig gewonnen werden können und gleichzeitig aus den Reststoffen ein für die Industrie nutzbares Material hergestellt werden kann.

Diese Problemstellung ist besonders wichtig für Rohstoffe und Abfälle der Buntmetallurgie, die heute noch nicht als Rohstoffe erkannt und aufbereitet werden. Bis heute ist noch nicht einmal für die Verwertung von Abfällen der Buntmetallurgie und anderer Industriezweige, in denen der Gehalt an wertvollen Buntmetallen relativ hoch ist, eine zufriedenstellende Lösung gefunden worden.

Eine erfolgreiche Lösung dieses Problems könnte das hier beschriebene Verfahren sein, bei dem gleichzeitig Bindemittel (Alinitzement) und Buntmetalle nach einem Tieftemperaturverfahren gewonnen werden. Die Grundlagen dafür liegen in Folgendem:

- In beiden getrennt geführten Vorgängen wird $CaCl_2$ als Rohmischungsbestandteil verwendet.
- Die Brenntemperatur beträgt in beiden Fällen ca. 1000 bis 1200 °C.

Die aufgezählten Faktoren der salzschmelzebildenden Tieftemperaturtechnologie des Alinitklinkers unterscheiden sich vorteilhaft im Vergleich zum bei 1450 °C gebrannten Portlandzementklinker.

Die Bildung des Hauptminerals Alinit $6Ca_3SiO_5 \cdot 4CaO \cdot 2AlOCl$ bei der Zementklinker-Herstellung findet in Salzschmelze statt. Die Rohmischung für Alinitklinker unterscheidet sich durch eine sehr hohe Geschwindigkeit der Mineralbildung. Dabei wird der Energieaufwand durch den parallelen Ablauf und die sich gegenseitig begünstigenden Reaktionen erheblich gesenkt. Auch Rohstoffe mit geringen Buntmetallkonzentrationen und Reststoffe aus der Buntmetallurgie, deren Aufbereitung heute noch nicht möglich ist, können mit diesem Verfahren aufbereitet werden.

2 Theoretische Vorbemerkungen

Die Herstellung von Buntmetallen und Bindemitteln (Alinitzement) erfordert einen hohen Energie- und Rohstoffeinsatz. Deswegen wäre es sinnvoll, eine energiesparende abfallfreie Technologie zur Verarbeitung von bislang nicht oder nur schwer aufzubereitenden polymetallischen Rohstoffen und Abfällen der Buntmetallurgie zu entwickeln, bei der in einem Vorgang parallel Alinitzementklinker und Buntmetalle in Form von Chloridsublimaten gewonnen werden können.

Aus der vorliegenden Literatur [1-3] folgt, dass bei der hohen Basizität des nichtmetallischen Anteils der Rohmischung mit einer weitgehenden Verringerung der Buntmetallverflüchtigung zu rechnen sei. Diese Meinung stützt sich auf Untersuchungen an den für den Zementklinker relevanten folgenden Systemen:

$CaO–CaCl_2–MeO–SiO_2$, $CaO–CaCl_2–MeO–Al_2O_3$, $CaO–CaCl_2–MeO–Fe_2O_3$ (1)
„Me“ bedeutet hier Zn, Cu, Pb und andere Bunt- und Seltenmetalle.

Dabei wurde nur der gesamte CaO-Gehalt in der Rohstoffmischung betrachtet. Anteile von chemisch freiem und gebundenem CaO wurden nicht berücksichtigt.

Da Zementklinker einen sehr hohen CaO-Anteil hat, wird die Meinung vertreten, dass die Chloridsublimation von Buntmetallen mit einer gleichzeitigen Zementklinkerherstellung nicht zu vereinigen sei. Es sei zu beachten, dass die in der Literatur [1-3] beschriebene negative Basizitätsauswirkung der Rohmischung auf den chlorierenden Verflüchtigungsgrad der Buntmetalle im Zusammenhang mit dem gesamten CaO-Gehalt betrachtet wurde. Der getrennte Einfluss des chemisch freien und gebundenen CaO wurde kaum ausgewertet. Die oben genannten Erkenntnisse sind daher kritisch zu betrachten, da nicht geklärt ist, ob chemisch freies oder chemisch gebundenes CaO einen negativen Einfluss auf die Chloridsublimation ausübt. Es ist vorstellbar, dass gerade das freie CaO einen negativen Einfluss auf die Chloridverflüchtigung der Buntmetalle ausüben kann. Das in Klinkermineralien chemisch gebundene CaO ist theoretisch nicht in der Lage, die chloridbildenden Vorgänge zu beeinflussen. Das heißt, dass der Brennvorgang unter einem sehr begrenzten CaO-Gehalt im Brennbett ablaufen müsste.

Die Verzögerung des Chloridsublimationsvorganges kann beispielsweise durch das sich bildende chlorhaltige $Ca_3(CaCl_2O_3)$-Komplexsalz verursacht werden, das aus dem durch die thermische $CaCO_3$-Auflösung entstehenden chemisch freien hochreaktionsfähigen CaO und dem $CaCl_2$ gebildet wird. Bei einem $CaCl_2$-Gehalt in der Rohmischung von ca. 10 % sind für dessen vollständige Einbindung zum $Ca_3(CaCl_2O_3)$-Komplexsalz ca. 30 % des freien CaO nötig. Daraus ist anzunehmen, dass nur chemisch ungebundenes CaO einen negativen Einfluss auf die Chloridsublimation der Buntmetalle ausüben kann.

Bei Herstellung des Alinitzementes ist der während der thermischen Behandlung höchstmögliche Gehalt an freiem CaO nur ganz kurz vor der Garbrandtemperatur mit weniger als 10 % bei einem gesamten CaO-Gehalt von 65 bis 75 % zu niedrig, um genug (mehr als 3 %) $CaCl_2$ zum $Ca_3(CaCl_2O_3)$-Komplexsalz einzubinden sowie eine sekundäre $CaCl_2$-Bildung durch freies CaO mit HCl oder Cl_2 auszulösen und damit wirksam die chlorierende Verflüchtigung der Buntmetalle zu begrenzen. Dies ist auf die sehr hohe Reaktionsfähigkeit und daraus resultierende sehr hohe Geschwindigkeit der Mineralbildung der Cl-haltigen Rohmischung zurückzuführen. Aufgrund der dargestellten Analyse ist zu entnehmen, dass die Chloridsublimation der Buntmetalle mit gleichzeitiger Herstellung des Alinitklinkers durch eine entsprechende Anpassung des Brennverfahrens auf die Chloridsublimationsvorgänge und Sinterung von Klinkermineralien zu vereinigen ist.

3 Untersuchungen des Chloridsublimationsvorganges in Abhängigkeit von der Basizität der Zementmineralien und der Zusammensetzung der Gasatmosphäre

3.1 Thermodynamische Untersuchungen

Vorstehende Schlussfolgerungen veranlassten, mit Hilfe von thermodynamischen Berechnungen die Möglichkeit der chlorierenden Verflüchtigung von Buntmetallen bei gleichzeitiger Sinterung des Alinitklinkers zu begründen. Diese basieren auf folgenden Grundlagen: Die Bevorzugung einer von mehreren konkurrierend ablaufenden Reaktionen wird vor allem durch ihre treibende Kraft bestimmt. Ein Maß für die Antriebskraft ist die freie Enthalpie der Reaktion. Obwohl die Thermodynamik die Reaktionen im Gleichgewichtszustand betrachtet, ändert dies nicht die Ausrichtung der Antriebskräfte der Reaktionen in einem Ungleichgewichtszustand und die Reihenfolge

ihres Auftretens. Je höher der negative Wert der Reaktionsenthalpie ist, desto schneller ist die Reaktion und entsprechend näher ist sie zum Gleichgewicht.

Es wurden umfassende Berechnungen der freien Reaktionsenthalpie mit Berücksichtigung der Phasen- und Modifikationsumwandlungen nach folgender Gleichung durchgeführt.

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT \pm L\varphi\Pi + ... + \int_{T_i}^{T_k} \Delta C_{p_i} dT -$$
$$-T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T_i} \frac{\Delta C_p}{T} dT \pm \frac{L\varphi\Pi}{T_i} + ... + \int_{T_i}^{T} \frac{\Delta C_{p_i}}{T} dT$$

Die Ergebnisse sind in [4] zu entnehmen. Aus den in [4] vorliegenden ΔG_t°-Werten folgt, dass die Einbindung der Bundmetalloxide in Silikaten, Aluminaten und Ferriten thermodynamisch sehr wenig wahrscheinlich ist. Dies ist auf deutlich niedrigere negative ΔG_t°-Werte zurückzuführen. Auch im Vergleich zur Bildung von C_2S und C_3S ist die Bildung der Buntmetallsilikate ebenso sehr wenig wahrscheinlich. Dem Vergleich der ΔG_t°-Werte bei 1500 K (1227 °C) für Reaktionen der separaten Bildung von C_2S und C_3S mit Reaktionen der gemeinsamen Bildung von C_2S oder C_3S mit Buntmetallchoriden ist zu entnehmen, dass sich gemeinsam ablaufende Vorgänge gegenseitig beschleunigen bzw. begünstigen.

Durch die in Abhängigkeit von der Brenntemperatur berechnete freie Reaktionsenthalpie (ΔG_t°), deren absolute negative Werte die treibende Reaktions-Kraft bestimmen, gelangte man auch zu der Haupt-Aussage [4, 5], dass sich die parallel ablaufenden Vorgänge der Buntmetallchlorierung und der gleichzeitigen Bildung von Zementklinkermineralien im Vergleich zu getrennt geführten Vorgängen gegenseitig begünstigen.

Dies lässt sich wie folgt erklären: Das bei der O_2-Anwesenheit durch die thermische Zerlegung des $CaCl_2$ frei entstehende höchst reaktionsfähige CaO wird beim Chlorierungsvorgang praktisch sofort in die Klinkermineralien eingebunden. Dies bedingt eine äquivalente Verringerung des zu zersetzenden $CaCO_3$-Anteils im Rohmehl, wodurch die Neubildung eines Komplexsalzes (Calciumoxichlorid) deutlich verringert wird.

Die höheren negativen Werte der freien Enthalpie und die daraus begründete höhere Geschwindigkeit der Bildung von Klinkermineralien und Chloriden der Buntmetallen lässt sich durch die Ergebnisse der weiter folgenden experimentellen Untersuchungen und durch die Berechnung ihre kinetischen Daten bestätigen.

3.2 Kinetik der Silikatbildung und der Buntmetallverflüchtigung

Nach den durchgeführten Literaturanalysen [1-3] und thermodynamischen Untersuchungen mit den daraus resultierenden widersprüchlichen Folgerungen wurden für experimentelle Untersuchungen Mischungen präpariert, wobei anstatt des CaO als kalkhaltige Komponente $CaCO_3$ und darüber hinaus $CaCl_2$, ZnO, CuO, PbO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 verwendet worden sind. Dabei wurden alle Komponenten der Mischungen so zusammengesetzt, dass es zur Bildung einer der aufgezählten Mineralphasen von Mono-, Di -, Tricalciumsilikat, Tricalciumaluminat, Dicalciumferrit und Tetracalciumaluminatferrit bei gleichzeitiger Chloridsublimation der Buntmetalle kommen kann.

Die Brennversuche wurden vergleichend unter Luft- sowie entwässerter und gereinigter Stickstoff- und Kohlendioxidatmosphäre isotherm bei Temperaturen von 800, 900, 1000, 1100 und 1200 ºC in Zeitintervallen von 10, 20, 30 und 60 Minuten durchgeführt.

Experimentelle Untersuchungen [6-10] der Sinterung eines der Silikate bei der gemeinsamen, gleichzeitigen Chlorid-Verflüchtigung eines der Buntmetalle (Bild 1)

zeigen, dass bei 1100 °C mit der Basizitäts-Steigerung der Calciumsilikate von Monocalcium- zum Dicalciumsilikat, während der Freikalkgehalt im Brenngut wesentlich abnimmt, der Verflüchtigungsgrad von Buntmetallen deutlich zunimmt. Für PbO erhöht sich der Verflüchtigungsgrad von 97 auf 99 %, für CuO von 93 auf 96 %, für ZnO von 87 auf 93 %. Mit weiterer Basizitätssteigerung bis zur Tricalciumsilikatbildung wird die Chloridverflüchtigung umgekehrt proportional der Zunahme von Freikalkgehalt etwas gesenkt (entsprechend für PbO bis 93 %, für CuO bis 91 %, für ZnO bis 87 %), bleibt aber hoch genug. Daraus folgt, dass die Chloridsublimation unter gleichzeitiger Synthese von Hochbasizitätsmineralien möglich ist.

Anhand der dargestellten Untersuchungsergebnisse lässt sich das Konzept bestätigen, dass chemisch ungebundenes CaO bei den Chloridsublimationsvorgängen eine entscheidende Rolle spielt: Je mehr CaO im Brenngut chemisch eingebunden bleibt, desto höher ist der Austragungsgrad der wertvollen Buntmetalle.

Bild. 1: Einfluss der Basizität bzw. des CaO/SiO_2-Verhältnisses der Calciumsilikate auf den Freikalkgehalt im Klinker und den Chlorid-Verflüchtigungsgrad der Buntmetalloxide bei 1100° C.

Diese Ergebnisse befinden sich in voller Übereinstimmung mit Ergebnissen der thermodynamischen Berechnungen, die in der Tabelle 1a [4] dargestellt sind. Es ist wie folgt daraus zu schließen: Da die C_2S-Bildung im heterogenen CaO-SiO_2-System unabhängig vom $CaO:SiO_2$-Molekülverhältnis unter metastabilen Bedingungen als erste unter Silikaten (nämlich CS, C_3S_2 und C_3S) stattfindet und deshalb bei der Mischung bezogen auf die C_2S- Bildung der Freikalkgehalt am niedrigsten ist, kommt man schlussfolgernd aus o. g. Erkenntnissen hier zur höchsten gleichzeitigen selektiven Ausbeute von Buntmetallchloriden.

Der niedrigste chemisch freie CaO-Gehalt infolge der tiefsten Senkung der freien Enthalpie bei der C_2S-Bildung im Vergleich zu anderen Silikaten, besonders zum CS und C_3S_2, befinden sich in Übereinstimmung mit anderen bekannten experimentellen Untersuchungen [11, 12]. Aus den Darstellungen von JANDER & HOFMANN [11] und den Ergebnissen der Untersuchungen [**12**] folgt, dass das Mineral, welches sich im heterogenen CaO - SiO_2-System unabhängig von CaO : SiO_2-Verhältnis unter metastabilen Bedingungen als erstes bildet, C_2S (Abb. 2, 3) ist. Bei einem CaO : SiO_2-Molekülverhältnis von 1:1 oder 3:2 können entsprechend CS oder C_3S_2 erst dann ge-

bildet werden, nachdem im extrem groben Rohgemisch der festkörperreaktionsfähige Anteil des CaO, dessen Ca^{2+}-Ionen die beweglichsten sind, völlig eingebunden ist.

Unter den geklärten Bedingungen ist die Bildung der als erfolgversprechend aussehenden Eutektika in CS-C_2AS-CAS_2- und C_3S_2-C_2AS-CS- und C_3S_2-C_2AS-CS-C_2F-Systemen durch topochemische Reaktionen im Rohmehl zur Zementherstellung nur dann möglich, wenn der Anteil von fein gemahlenen d. h. zur Festkörperreaktionen fähigen Calcitpartikeln dem CaO-Gehalt der genannten Eutektika entspricht. Dabei wird neben dem C_2F nur noch die Bildung von CS und C_3S_2 anstelle des C_2S sowie CAS_2 und C_2AS anstelle des C_3A und des C_4AF möglich. Neben der bei 1100 °C bildenden $CaCl_2$- reichen Salzschmelze ist damit beim extrem groben Rohgemisch zusätzlich noch die Bildung der SiO_2-reichen Schmelze bei 1100 °C möglich.

Bild 2: Reihenfolge der topchemischen Bildung der Silikate im System CaO-SiO_2 nach Darstellungen von JANDER & HOFMANN bei Verhältnissen zwischen CaO und SiO_2 von 1:1 und 3:1 [11].	Bild 3: Schematische Reihenfolge der topchemischen Bildung der Silikate bei 1200°C in der Mischung 2CaO+SiO_2 [12].

Das heißt, dass die Optimierung der fraktionären Zusammensetzung der Rohmischung darauf abzielen muss, dass der Anteil der festreaktionsfähigen Calcitpartikeln für die Einbindung der sauren Rohmehlbestandteile nur zu CS, C_3S_2 sowie C_2AS, CAS_2 und C_2F ausreichend ist.

Die scheinbare Aktivierungsenergie der Chloridverflüchtigung von PbO, CuO und ZnO wurde graphisch nach den folgenden Gleichungen der Formall-Kinetik von:
Ratinjan - Drosdow - $M = 1/\tau * \ln(1/1-\alpha) - \beta * \alpha/\tau$
(1)

Und Pawljutschenko - $1 - \sqrt[3]{1-\alpha} = K^*\sqrt{\tau}$
(2)
gefunden. In den Formeln bedeuten:
M = effektive Konstante,
τ = Zeit des thermischen Chlorierens,
α = Anteil des in Chlorid eingebundenen Metalls,
β = kinetischer Parameter, d. h. der Bremskoeffizient der heterogen Reaktion, der von dem Diffusionskoeffizienten abhängt,
K = Konstante der Chlorierungsgeschwindigkeit des Metalls
Den für die einzelnen Fällen geltenden Gleichungen 1 und 2 liegt folgende Gesamtgleichung zugrunde: $d\alpha/d\tau = K\alpha^n(1-\alpha)^b$
(3)

Die Gleichung (1) beschreibt die Reaktionen der ersten Ordnung, die von dem durch das Reaktionsprodukt bedingten Diffusionswiderstand erschwert werden. Die Gleichung (2) beschreibt die heterogenen Reaktionen, bei denen der Reaktionsvorstoß in das Teilcheninnere von der Schichtstärke der Neubildung, d. h. dem Reaktionsprodukt abhängt und deren limitierende Entwicklungsstufe die Diffusion ist.

Die scheinbare Aktivierungsenergie E der chlorierenden Verflüchtigung der untersuchten Buntmetalle beträgt bei der gleichzeitigen Bildung von Monocalciumsilikat 57 bis 67 kJ/Mol, bei der gleichzeitigen Bildung von Tricalciumsilikat 61 bis 90 kJ/Mol und bei der gleichzeitigen Bildung von Dicalciumsilikat 21 bis 32 kJ/Mol (Bild 4).

Bild 4: Scheinbare Aktivierungsenergie der chlorierenden Verflüchtigung der Pb-, Cu- und Zn-Oxide in Abhängigkeit von der Basizität der jeweils gleichzeitig gebildeten Calciumsilikate.

Es folgt daraus, dass der Chlorierungsvorgang in der Übergangszone bei einer Überlagerung des Diffusionsfaktors verläuft [6, 7].
Im Vergleich mit der parallel ablaufenden CS- und C_3S-Bildung nimmt die bei der gleichzeitigen C_2S-Bildung graphisch ermittelte scheinbare Aktivierungsenergie für die Buntmetallchlorierung deutlich ab. Daraus ist ersichtlich, dass bei einer deutlich abgenommenen Rolle des kinetischen Faktors die Bedeutung des diffusen Bremsens der Chlorid-Verflüchtigung von Buntmetallen erheblich zunimmt. Das heißt, dass die diffusiven Faktoren des chemischen Einbindens der Ca^{2+}-Ionen zum C_2S sowie Cl^{1-} zu den Chloriden der Buntmetalle die limitierende Entwicklungsstufe sind.

4 Theoretische Vorstellungen des Mechanismus der selektiven Chlorierung von Buntmetallen bei gleichzeitiger Bildung von Klinkermineralien
Aus dem in [4] dargestellten Mechanismus der selektiven Chlorierung von Buntmetallen bei der gleichzeitigen Bildung der Klinkermineralien ist zu entnehmen, auf

welche Weise die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Buntmetall-Chlorierung zu regeln und beschleunigen sind.

Der Austragungsgrad der Buntmetalle aus der Festphase ist nicht nur

- durch die freie Bildungsenthalpie der gesamten Reaktion bedingt, sondern auch
- je mehr sich die freie Bildungsenthalpie der Buntmetalloxide und deren Ionenradien von den entsprechenden Werten der den Matrixkristall „Taubgestein“ bildenden Oxidmetalle unterscheiden, desto höher ist der Extrahierungsgrad der Buntmetalle.

Der chlorierende Verflüchtigungsgrad aus der Schmelze vergrößert sich bei Buntmetallen, die eine größere Elektronegativität als die die Matrixschmelze bildenden Kationen (Ca^{2+}, Mg^{2+}) haben, die sich in Verbindung mit $[Si_2O_5]^{2-}$-, $[SiO_3]^{2-}$-, $[Al_3O_7]^{5-}$-, $[Al_2SiO_7]^{4-}$-, $[AlO_6]^{9-}$- und $[FeO_6]^{9-}$-Anionen befinden.

Eine effiziente katalytische Begünstigung der chlorierenden Buntmetallverflüchtigung entsteht sowohl durch die Bildung von intervalenten Komplexen bei der Kombination zwischen zu verflüchtigenden Buntmetallen als auch in der Kombination mit anderen Übergangsmetallen wie Fe und Mn. Diese Erscheinung ist auf eine abwechselnde Elektronenübertragung zwischen den intervalente Komplexe bildenden Metallen zurückzuführen. Eine stetig wechselnde Änderung des valenten Zustandes der beteiligten Metallionen durch die Bildung der in den Matrixkristall eingebauten intervalenten Komplexe kann abwechselnd die Chlorionen einbinden

Allgemein wird der chemischen Zusammensetzung der Ofengase beim reinen Herstellen des Alinitzementklinkers nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Die Literatur zu dieser Frage ist entsprechend gering. Obwohl immer wieder versucht wurde, den Alinitklinker in einem hochleistenden Drehofen stabil nachhaltig zu produzieren oder sogar den Alinitklinker aus einem mit vermindertem $CaCl_2$-Zusatz vorbereiteten Rohmehl herzustellen, fehlt eine Ursachenforschung über den Einfluss von O_2-, CO_2-, CO- und CO_2^{2-}-Partialdruck im Ofengas auf die thermische Auflösung des $CaCl_2$ fast vollständig. Aufgrund der dargestellten Untersuchungsergebnisse und des vorgestellten Mechanismus des Einflusses von Gasmedien auf die thermisch-oxidierende Zerlegung des $CaCl_2$ ist zu schließen, dass ein zu hoher bzw. zu niedriger O_2-und CO_2-Partialdruck in den Ofengasen eine der Ursachen einer extrem hohen bzw. niedrigen $CaCl_2$-Zerlegung sein kann. Das heißt dass durch einen angemessenen O_2-und CO_2-Partialdruck im Gasmedium des Ofens eine gesteuerte $CaCl_2$-Zerlegung in Abhängigkeit von der Temperatur und Mineralbildung möglich ist. Dies ist z.B. durch ein bei der Befeuerung des Ofens geregeltes Verhältnis zwischen dem Brennstoff und der Verbrennungsluft zu erreichen. Es stellt sich demzufolge die Frage nach dem optimalen O_2-und CO_2-Partialdruck in den Ofengasen, welcher zur $CaCl_2$-Zerlegung ausreicht.

Zur Herstellung nur des reinen Alinitklinkers wäre es insbesondere sinnvoll, aus der Überlegung heraus, den $CaCl_2$-Anteil im Rohmehl und die daraus resultierenden Cl_2-Emissionen, ohne die Alinitbildung zu beeinträchtigen, zu senken. Wie bereits ausgeführt, liegt die Hauptursache dafür in der Notwendigkeit, den O_2-Partialdruck im Ofengas zu senken. Bei der gleichzeitigen Buntmetallverflüchtigung wäre es zweckmäßig, die $CaCl_2$-Zerlegung in demjenigen Temperaturbereich zu intensivieren, in dem die größte Geschwindigkeit der Bildung von Buntmetallchloriden zu erreichen ist. In diesem Fall ist in einem Temperaturbereich der maximal zu erwartenden Buntmetallverflüchtigung der O_2- und CO_2-Partialdruck im Gasmedium des Ofens maximal zu erhöhen. In jedem einzelnen Fall führen die dargestellten Maßnahmen zu

einer Abnahme der Cl_2-Emission, d.h. der Cl_2-Aufwand wird minimiert, was für die Einhaltung des Grenzwertes bei den Cl_2-Emissionen wichtig ist.

5. Ergebnisse des Großversuches

Infolge der theoretisch und experimentell ausgearbeiteten Grundlagen ist ein aus zwei parallel ablaufenden Vorgängen bestehendes Verfahren für gleichzeitige Gewinnung der Buntmetalle und des Alinitzementes erarbeitet worden, in dem der Maximalgehalt des ungebundenen CaO während des Brennens bis auf 1 % gesenkt werden kann. Dies bedeutet, dass die Geschwindigkeit der Calcitentsäuerung praktisch gleich der Geschwindigkeit der Bindung des freibildenden CaO ist. So eine sehr hohe Reaktionsfähigkeit der Rohgemische dient als Voraussetzung für die daraus resultierende maximale Austragung der Buntmetalle zum Konzentrat. Das ist durch eine optimal ausgewählte chemisch-mineralogische Zusammensetzung der Rohgemische, durch deren optimale Korngrößenverteilung sowie durch die optimale Zusammensetzung des Gasmediums zu erzielen.

Tab. 1: Chemische Zusammensetzung der Rohstoffe und Rohgemischbestand.

Rohbestandteile	Kalkstein	Oxidiertes Erz	Wälzklinker	Phosphorgips	$CaCl_2$
Glver.	41,59	4,83	22,08	6,00	
SiO_2	2,82	52,00	51,66	1,55	
Al_2O_3	0,4	6,63	11,01	-	
Fe_2O_3	0,53	25,5	32,01	0,1	
CaO	53,86	1,69	8,43	31,46	
MgO	0,67	1,41	5,30	0,25	
SO_3	0,13	0,47	0,53	58,5	
Zn	-	2,46	1,61	0,12	
Pb	-	4,87	1,0	0,1	
Cu	-	-	1,56	0,01	
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	

Rohgemischbestand						
Rohgemisch-Nr.		Kalkstein	Oxidiertes Erz	Wälzklinker	Phosphor-gips	CaCl2
1	M.-%	50,66	-	35,92	4,32	9,1
2	M.-%	46,90	-	35,00	9,0	9,1
3	M.-%	66,46	24,44	-	-	9,1

Diese energiesparende abfallfreie Technologie [13] wurde in einem Großversuch an einem schwer aufzubereitenden oxidierten polymetallischen Erz und an einem Wälzklinker geprüft. Der Gehalt an Buntmetallen und an den Zementklinker bildenden Metalloxiden in den aufgezählten Materialien und in als Korrekturkomponente eingesetzten Kalkstein und Gips sowie die Verhältnisse zwischen diesen in den Rohgemischen sind in Tabelle 1 dargestellt. Die chemische Zusammensetzung der hergestellten Klinker mit dem restlichen Gehalt an Buntmetallen nach RFA, daraus ermittelte Rechengrößen und nach Bogue berechnete Phasengehalte sind in der Tabelle 2 dargestellt.

Der Austragungsgrad der Buntmetalle betrug für Blei 87-98 %, für Kupfer 84 bis 92 %, für Zink 81 bis 88 % und für Silber 89 bis 91 %. Das Litergewicht der hergestellten Klinker beträgt 1,2 - 1,25 kg/l.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der hergestellten Klinker mit dem restlichen Gehalt an Buntmetallen, daraus ermittelte Rechengrößen und berechnete Phasengehalte

Bestandteil	Einheit	Klinker aus dem oxidierten Erz	Klinker aus dem Wälzklinkers mit 4,32 M.-% Phosphogips	Klinker aus dem Wälzklinkers mit 9 M.-% Phosphogips
Chemische Zusammensetzung der Alinitklinker				
SiO_2	M.-%	25,75	12,97	12,38
Al_2O_3	M.-%	3,26	5,81	5,53
Fe_2O_3	M.-%	3,96	16,52	15,79
MnO	M.-%	0,20	0,2	0,15
CaO	M.-%	61,83	50,26	48,36
MgO	M.-%	1,44	1,28	1,24
Na_2O	M.-%	0,19	0,11	0,15
K_2O	M.-%	0,12	0,08	0,12
SO_3	M.-%	**0,32**	**0,39**	**0,32**
Zn	M.-%	0,013	0,15	0,13
Pb	M.-%	0,014	0,04	0,03
Cu	M.-%	0,0	0,09	0,04
Cl_2	M.-%	2,95	2,5	2,3
Summe	M.-%	100,047	94,72	95,54
CaO_{frei}	M.-%	0,3	1,7	1,4
Kenngröße				
KST°)		78,42	89,48	90,66
SM		3,57	0,58	0,58
TM		0,82	0,35	0,35
Phasenbestandteil				
Alinit	M.-%	28,38	43	44
C_2S	M.-%	52,43	4	2
C_2F	M.-%		13	12
C_4AF	M.-%	12,05	18	17
$C_{11}A_7CaCl_2$	M.-%	1,94	22	25
Sulfatoptimierung im Zement (SO_3 / Al_2O_3)	mol/mol	1,05	0,75	1,0

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen lassen schließen, dass sich der vorliegende Alinit in der α- und ß-Modifikation (d=2,8; 2,78; 2.39; 1,86 Å) befindet.

Die mikroskopischen Untersuchungen der Alinitklinker sind im Auflicht an Anschliffen durchgeführt worden. Es ist zu erkennen, dass die Oberfläche der Klinkermineralien mit einem graubraunen Häutchen bedeckt ist. Der Klinker zeichnet sich durch eine homogene feinkristalline Klinkerphasenverteilung aus. Alinit und Dicalciumsilikat sind gleichmäßig verteilt. Die Kristalle sind bis 5-25 µm groß. Freikalk konnte nicht nachgewiesen werden. Der Alinit ist durch seine oft unregelmäßige, aber scharfe sechseckige Begrenzungen zu erkennen. Der Dicalciumsilikat hat runde Grenze. Die Dicalciumferrit und Calciumchloraluminat sind als Zwischenmasse dargestellt, in denen Alinit und Dicalciumsilikat eingebettet sind.

Die aus den hergestellten Alinitklinkern entnommenen Proben wurden beim Zusatz von 3 % Gips in einer Labormühle auf eine spezifische Oberfläche von 3500-3700 cm^2/g nach Blaine zu Zement vermahlen. Es wurden die Eigenschaften von hergestellten Alinitzementen untersucht. Die Ergebnisse der nach Normbedingungen durchgeführten Untersuchungen von Alinitzementen sind in der Tabelle 3 angeführt. Die hergestellten

Alinitzemente haben relativ kurze Erstarrungszeiten und zeigen eine rasche Festigkeitsentwicklung. Nach 24 Stunden erreichen sie in den Normmörtelprismen bereits 70% der bei Wasserlagerung erreichten 28-d-Festigkeit.

Tabelle 3: Eigenschaften von aus den Alinitklinkern + 3 % Gips ermahlenen Zementen.

Bestandteil	Einheit	Zrment aus dem oxidierten Erz	Zement aus dem Wälzklinkers mit 4,32 M.-% Phosphogips	Zement aus dem Wälzklinkers mit 9 M.-% Phosphogips
A_o	cm^2/g	3700	3500	3500
WA	%	26	26	25
Erstarungsbegin	min	48	38	40
Erstarungsende	min	75	70	75
R_D 1d	MPa	20,8	19,5	19,8
3d	MPa	28,9	27,8	28,1
7d	MPa	34,2	31,3	35,
28d	MPa	43,2	36,5	40,3
R_B 1d	MPa	3,1	2,8	2,1
3d	MPa	4,8	4,8	4,9
7d	MPa	5,8	5,7	5,9
28d	MPa	6,1	6,3	6,5

Der gewonnene Alinitklinker kann zur Herstellung von Hochofenzementen, sowie als schnellhärtender Portlandzement bei der Herstellung eines frühtragenden Bergbaumörtels verwendet werden. Darüber hinaus ist der Alinitzement zur Herstellung der brandlosen Eisenerzgranalien und zur Zementierung der Erdöl- und Erdgasbohrungen in nördlichen Gebieten zu verwenden.

6. Besonderheiten der Wälzklinker-Verwertung für Chloridsublimaten und Alinitzementklikern.

Der Wälzklinker enthält außer Buntmetallen (Cu bis 1 %, Zn bis 2 %, Pb bis 2 %, Ag 300 g/t usw.) noch bis etwa 18 bis 25 % Kohlenstoff, dessen potentieller Heizwert nicht ausgenutzt wird. Es sei erwähnt, dass der notwendige Anteil der Kohlenmasse zum Brennen von Zementklinker etwa 10 % der zu brennenden Gesamtmasse beträgt. Bei einem tatsächlichen Anteil des Wälzklinkers im Rohgemisch von ca. 35 bis 42 % liegt der Kohlenstoffgehalt im zu brennenden Gut bei ca. 10 %. Dies macht es möglich, die Verwertung des Wälzklinkers zum Buntmetallkonzentrat und Alinitzementklinker ohne Zugabe von Brennstoffen autogen durchzuführen Dabei kann eine tiefere Extraktion der im reduzierenden Zustand befindlichen Bunt- und Edelmetalle aus dem beim Wälzverfahren entstehenden Klinker in das Mehrkomponentenkonzentrat aus Oxichloridsublimaten bei der gleichzeitigen Produktion des Alinitzementes erzielt werden. Aus o.g. Gründen wurde die oben beschriebene autogen-chlorierende Technologie [14-17] zur gleichzeitigen Herstellung von Alinitzementklinker und Oxichloridsublimaten der Buntmetalle getestet.

Es ist bekannt, dass eine Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit wesentliche Auswirkung auf die Reaktionsfähigkeit des Rohmehls ausübt. Selbstverständlich wird dadurch der Freikalkgehalt und als Folge davon die Chloridsublimation (Verdampfung) der Buntmetalle verändert.

Bei Verwendung der üblichen Ausgangsstoffe zur Herstellung des Zementklinkers wird die Reaktionsfähigkeit des Rohmehls durch einen beschleunigten Aufheizvorhang erhöht. Daraus resultiert eine Senkung des Freikalkgehalts im Brenngut. Dies ist auf eine

Überlagerung des aktivierten Zustands der thermisch aufgelösten Rohstoffkomponenten sowie auf eine Verringerung des Kristallwachstums von Belit und restlichem Freikalk zurückzuführen. D. h., dass die bei 500-600 °C ablaufende thermische Auflösung von Tonmineralien und die bei 700-1000 °C vollziehende Entsäuerung des Calcites mit Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit in Bezug auf die Temperatur zunehmend näher gleichzeitig stattfindet. Die bei vermindertem Kristallwachstum ausgebildeten Zwischenminerale (C_2S, C_3S_2, CA, C_2AS u. a.) mit restlichem Freikalk können dabei geringer chemisch passiviert werden.

Im Unterschied zu konventionellen Rohstoffen liegen im Wälzklinker das Eisen und teilweise SiO_2 als Fayalit ($2FeO \cdot SiO_2$) und teilweise als Metall vor. Deswegen können Fe- und Si-Träger, die als Fayalit und Metall existieren, die entsprechende Menge des Freikalks zur Bildung von Zementklinkermineralien so lange nicht einbinden, wie Fe_2O_3 und SiO_2 nicht oxidiert und zerlegt werden.

Im Gegensatz zu konventionellen Rohstoffen für die Klinkerherstellung, bei denen eine Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit des Rohmehls auch einen beschleunigenden Reaktionsablauf der Klinkerbildung bedingt, ist deshalb zu erwarten, dass bei der Verwendung des Wälzklinkers die thermisch-oxydierende Aufspaltung (Auflösung) des im Wälzklinker vorkommenden Feijalits ($2FeO*SiO_2$) relativ langsamer ablaufen kann als die Einbindung der dabei entstehenden freien und hochreaktionsfähigen Fe_2O_3 und SiO_2 zu Klinkermineralien. Der Beibehaltung einer hohen Reaktionsfähigkeit der chemisch freien Bestandteile des Rohmehls fördert auch eine niedrigere Sintertemperatur von 1200-1250 °C, die das Kristallwachstum des Belits mit dem restlichen Freikalk deutlich verringern läßt.

Ist die thermisch-oxidierende Auflösung des Fayalits zu Fe_2O_3 und SiO_2 langsamer als deren Einbindung zu Zementklinkermineralien, resultierte daraus eine Steigerung des Freikalkgehalts im Klinker. Dies führt nach oben dargestellten Untersuchungsergebnissen zu einer verlangsamten Bildung der freien Chlormoleküle und -ionen aus $CaCl_2$ und hat eine Verringerung der Buntmetallverflüchtigung zur Folge.

Die röntgenographischen Untersuchungen beweisen, dass bei einer erhöhten Aufheizgeschwindigkeit die vollständige oxidierende Zerlegung des Fayalits zu Fe_2O_3 und SiO_2 nicht gewährleistet werden kann. Die experimentellen Untersuchungen zeigen, dass das Vorhandensein von sulfathaltigen Komponenten deswegen eine positivere Wirkung auf die Buntmetallverflüchtigung im Brenngut ausüben kann. Ein teilweiser Ersatz des Kalksteins im Rohgemisch durch Kalziumsulfat-haltige Rohstoffe oder Industrieabfälle als Mineralisator der stattfindenden chemischen Vorgänge führt durch eine Beschleunigung des Oxidationsprozesses von Buntmetallen sowie der oxidierenden Zerlegung des Chloridträgers ($CaCl_2$) und des Fayalits zu einer Steigerung des Extraktionsgrades von Buntmetallen.

Zur Analyse der ablaufenden chemisch-mineralogischen Umwandlungen bei der Alinitklinkersinterung aus den Rohmehlen, die den Wälzklinker enthalten, wurden die Differentialthermographie und die Thermogravimetrie eingesetzt. Die Thermoanalyse der den Wälzklinker enthaltenen Rohmehle wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5, 10 und 20 °C/min durchgeführt. Die Ergebnisse sind dem Bild 5 zu entnehmen.

Die thermischen Effekte aus der DTA-Kurve, die durch Effekte aus der TG-Kurve (der Thermogravimetrie) begleiten, sind nach der Identifizierung von Mineralien der Ausgangsrohstoffe und Klinkerphasen durch die Röntgenbeugungsanalyse an Brenngut des Rohmehls wie folgt zuzuordnen:

Der bei 150 und 200 °C erste endotherme Doppeleffekt bei Aufheizgeschwindigkeit von 5 und 10 °C/min ist eine Folge der Entwässerung des ins Rohgemisch zugesetzten Calciumhydrosulfat (Phosphorgips) und Vertreibung des an der Oberfläche vom Mahlgut adsorptiv gebundenen Wassers. Mit auf 20 °C/min steigender Aufheizgeschwindigkeit verschieben sich diese endothermen Effekte auf 290 °C.

Der erkennbare ausdehnende exotherme Doppelpeak (um 345 und 415 °C), der der Oxydation (Ausbrennen) des mit zwei Kristallgitter ausgebildeten Kohlenstoffes zugewiesen werden kann, tritt ab ca. 300 °C auf und endet bei ca. 1000 °C.

Der endotherme Effekt (um 820 °C) ist als Entsäuerung des Calcites und teilweise des Calciumsulfates unter reduzierendem Gasmedium bei einem schließlich ablaufenden Ausbrennen des Kohlenstoffes unter Mangel von Sauerstoff zu erkennen.

Der in der DTA-Kurve exotherme Peak um etwa 900 °C ist auf die ab ca. 600° C oxydierende Zerlegung des Feijalits, sowie der Disilikat-, Calciumaluminat- und Calciumaluminatferritbildung zurückzuführen

Der endotherme Effekt (um 915 °C) ist als Entsäuerung des restlichen Calcites und teilweise des Calciumsulfates unter oxydierendem Gasmedium (Luft) zu erkennen.

Entsprechend den o. g. thermischen Effekten ergeben sich in der TG-Kurve drei Stufen erhöhter Gewichtsverluste. Die erste Stufe mit einem steilen Gewichtsverlust ist durch die Entwässerung des Sulfat-Trägers und durch die Vertreibung des adsorptiv gebundenen Wassers verursacht. Die zweite flache Stufe des Gewichtsverlustes kann der Ausbrennung des restlichen Kohlenstoffs (um ca. 10 M.-% im Rohgemisch) bei gleichzeitig sich vollziehender oxydierender Zerlegung des Feijalits, begonnen ab ca. 600° C, zugewiesen werden. Dieser geringe Gewichtsverlust bei einem breiten Temperaturbereich ist auf Mangel des Sauerstoffes und die parallel ablaufende Gewichtszunahme bei der oxydierenden Zerlegung des Feijalits zurückzuführen.
Die dritte Stufe mit einem steilen Gewichtsverlust ist als eine Folge der vollständigen Entsäuerung des Calcites und eventuell einer teilweisen Entsäuerung des Calciumsulfates nach praktisch vollständigen Kohlenstoffausbrand zu erklären.

Die Thermoanalyse der Rohmischung zeigt, dass bei einer Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit von 5 bis auf 20 °C/min der exotherme Doppeleffekt des Ausbrandes von Kohlenstoff auf ca. 900 °C in Richtung der höheren Temperaturen verschoben wird. Das führt zur Überlagerung dieses exothermen Effekts mit dem endothermen Effekt der Entsäuerung des Calcites und des Calciumsulfates. Die gegenseitige Wirkung der parallel ablaufenden Vorgänge bedingt eine Senkung der Entsäuerungstemperatur des Calcites und des Calciumsulfates um ca. 90 °C. D. h., dass die Entsäuerung des Calcites praktisch von 915 °C auf 820 °C herabgesetzt wird. Daraus resultiert eine erhebliche Verringerung der Intensität des endothermen Effekts bei 915 °C.

Bild 5: Thermogramme des den Wälzklinker enthaltenen Rohgemischs bei einem Phosphogipsgegalt von 9 % und Aufheizgeschwindigkeiten von 5, 10 und 20 °C/min.

-DTA-5 °C/min

-DTA-10 °C/min

-DTA-20 °C/min

-DTG-5 °C/min

- DTG-10 °C/min

- DTG-20 °C/min

- TG-5 °C/min

- TG-10 °C/min
- TG-20 °C/min

Im Gegenteil zu allgemein bekannten Vorstellungen, die das Brennen von konventionellen Rohstoffen betreffen, wurde festgestellt, dass die Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit des aus dem Wälzklinker bestehenden Rohgemischs zur Senkung der Reaktionsfähigkeit führt. Dies ist damit zu erklären, dass die oxidierende Zerlegung des FeO * SiO_2 zu den freien Fe_2O_3 und SiO_2 langsamer abläuft, als die Geschwindigkeit der Einbindung der entstehenden freien Fe_2O_3 und SiO_2 zu den Klinkermineralien. Dabei führt die Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit wegen der Steigerung des Freikalkgehaltes zur Senkung des Extraktionsgrades der Buntmetalle. Die röntgenographischen Untersuchungen bestätigen, dass bei einer Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit die vollständige oxidierende Zerlegung des FeO* SiO_2, sowie die Oxidierung der Buntmetalle nicht gewährleistet werden kann.

Die dazu erforderliche niedrige Sintertemperatur von 1200-1250 °C hat durch eine Senkung des Kristallwachstums von Belit mit restlichem Freikalk eine hohe Reaktionsfähigkeit zur Folge.

7. **Zusammenfassung**

Es ist eine energiesparende rückstandlose Technologie zur Verarbeitung von bisher nicht oder schwer aufbereitenden polymetallischen Rohstoffen und Buntmetallabfällen zu Alinitzementklinker und Chloridsublimaten der Buntmetalle ausgearbeitet worden. Die Chloridverflüchtigung der Buntmetalle hängt nicht vom gesamten CaO-Gehalt, sondern nur vom ungebundenen CaO-Gehalt ab. Eine Erhöhung des stöchiometrischen CaO-SiO_2-Verhältnisses von 1:1 bis auf 2:1 führt wegen des niedrigsten $CaO_{fr.}$-Gehalts zur maximalen Steigerung der Buntmetallverflüchtigung. Mit Erhöhung des CaO-SiO_2-Verhältnisses auf 3:1 nimmt mit einer Steigerung des $CaO_{fr.}$-Gehalts der Extrahierungsgrad von Buntmetallen wenig bedeutend ab. Bei Anwesenheit von CO_2, SO_3, H_2O und O_2 im Gasmedium nimmt der Verflüchtigungsgrad von Buntmetallen zu. Dafür ist ein Mechanismus vorgestellt worden. Je mehr die freie Enthalpie der gesamten Reaktion negativ höher ist sowie die freie Bildungsenthalpie der Buntmetalloxide und deren Ionenradius im Vergleich zu Werten der den Matrixkristall bildenden Metalloxide kleiner sind, desto höher ist der Verflüchtigungsgrad der Buntmetalle aus der Festphase. Der Verflüchtigungsgrad aus der Schmelze nimmt bei Buntmetallen mit höherer Elektronegativität als bei Kationen, die die Matrixschmelze bilden, zu. Die steigende Verflüchtigung von Buntmetallen entsteht durch die Bildung von deren intervalenten Komplexen und in der Kombination mit Übergangsmetallen. Der Alinitzement hat kurze Erstarrungszeiten und zeigt eine rasche Festigkeitsentwicklung, die nach 24 Stunden bis 70 % der nach 28 Tagen bei Wasserlagerung entstehenden Festigkeit erreicht. Bei einer Aufheizgeschwindigkeit des Rohgemisch mit dem Wälzklinker, die höher als die Geschwindigkeit der oxidierenden Fayalit-Zerlegung ist, die Reaktionsfähigkeit und der daraus resultierende Extrahierungsgrad der Buntmetalle in die Oxichloridsublimate deutlich abnimmt.

8. Literaturverzeichnis:

1. Gasanowa, A. A.; Komplexe Verwertung der Industrieabfälle von Almaliker bergmetallurgischen Vereinigung zur gleichzeitigen Herstellung von Zementklinker und Buntmetallsublimaten. Dissertationsarbeit. Taschkent, 1975.
2. Orlowzew, Ü. W., Teslizkaja, M. W. und Krestownikow, A. N.; Theoretische Grundlage der hochtemperaturen Chlorierung. Buntmetalle, Nr.2 (1967), S. 32-36.
3. Motornaja, T. A., und andere; Einfluß der Zusammensetzung von Kies auf den Extragierungsgrad der Buntmetalle bei der Chlorierung. Sammlung der wissen-

schaftlichen Arbeiten des wissenschaftlichen Unionsforschungsinstituts. Nr. 10 (1967), S. 86-91.
4. Lörke, P.: Thermodynamische und kinetische Grundlagen zum Herstellung von Alinitzement und Buntmetallkonzentraten in Form von Chlorid- und Oxichloridsublimaten aus bisher schwer aufbereitbaren Rohstoffen. World of Metallurgy- Erzmetall. GDMB Verlag GmbH, 70 (2017) Nr. 5, S. 275-293.
5. Lörke, P. P., Tleuova, S. T. und Tleuov, A. S.; Thermodynamische Beurteilung zu Möglichkeit von Chloridverflüchtigen bei der gleichzeitigen Synthese von Tieftemperatur-Zement. Unionskonferenz „Beschleunigen des wissenschaftlich-technischen Fortschritts in der Baumaterial- und Bauindustrie". Belgorod 1987 Teil 1 S. 118.
6. Lörke, P.; Theoretische Grundlage der energiesparenden rückstandlosen Verarbeitung von nicht aufzubereitenden (aufbereitbaren, anreicherbaren, anreichernden) polymetallischen Rohstoffen und Industrieabfällen zu Niedrigtemperaturzement und Oxydchloridkonzentrat von Buntmetallen. Berichte der VIII wissenschaft-technischen Unionskonferenz für Chemie und Technologie von Zement. "Wissenschaft - der Herstellung". Teil II. Technologie von Zement. 97 Moskau (1989) S. 160 - 168.
7. Lörke, P.; Theoretische Begründung der Chloridverarbeitung von nicht aufzubereitenden (aufbereitbaren) polymetallischen Rohstoffen unter gleichzeitiger Gewinnung von Tieftemperaturzement und Mehrkomponentenkonzentrat der Buntmetalle als Wasserlösung von Oxichloridsublimaten. XXXIX Berg - und Hüttenmännischen Tag 14-17 Juni 1988, Bergakademie Freiberg, Referate - Heft D, S. 25.
8. Lörke, P. P. und Tleukulov, O. M.; Abfallfreies chloridverflüchtigendes Brennen der ärmeren polymetallischen Rohstoffe und Industrieabfälle der Buntmetallurgie. 25 Symposium Wissenschaft und Technik im Erzbergbau. TSSR Prishbram (1986)
9. Lörke, P. P., Tleukulov, O. M. und Tleuova, S. T.; Die grundlegenden thermodynamischen und kinetischen Gesetzmäßigkeiten des Chlorens der Buntmetalle bei der gleichzeitigen Synthese der Mineralien von Zementklinker. Unionskonferenz „Chemie und Technologie von seltenen Buntmetallen". Vrunse-Bischpek (1986), S. 91.
10. Lörke, P. P., Tleukulov, O. M. und Tleuova, S. T.; Die Kinetik und der Mechanismus des Chlorierens von Oxiden der Buntmetalle mit Calciumchlorid unter gemeinsamer Sinterung der Mineralien von Zementklinker. IX Unionskonferenz für die Kinetik und den Mechanismus der chemischen Reaktion im Festkörper. Band II. Alma-Ata (1986), S. 132-133.
11. Butt, I. M., Timaschov, V. V.: Portlandzementklinker, Moskau- Strojizdat, 1967
12. Budnikov, P. und Ginstling, A. M.: Reaktionen in Mischungen der Feststoffen. Strojizdat , 1965
13. Lörke, P. P., Tleukulow, O. M., Nudelmann, B. I. und Tleuowa, S. T.; Halbindustrielle Betriebsversuche des chloridverflüchtigenden Brennens der polymetallischen Rohstoffe bei gleichzeitiger Zementklinkerherstellung. Buntmetallurgie, Nr. 4 (1985), S. 47-51
14. Lörke, P. P., Tleuowa, S. T. und Tleukulow, O. M.; Autogen-chlorierende Technologie zur Herstellung von Zement aufgrund des Wälzklinkers. Wissenschaft - technische Sammlung "Verwendung der Abfällen von beiläufigen Produkten zur Herstellung von Baustoffen und Erzeugnisen. Serie II, 1985, s. 13-14.
15. Lörke, P. P., Tleukulov, O. M. und Tleuova, S. T.; Eine energiesparende abfallfreie chlorierende Technologie der Verarbeitung der oxydierten polymetallischen Erze und Technogenprodukte zu den Buntmetallen und Tieftemperaturzement. Wissenschaftlich-technische Unionskonferenz „Ausarbeitung und Einführung

energiesparender Technologien in der Metallurgie von Selten- und Buntmetallen. Moskau (1986)

16. Lörke, P. P., Tleuova, S. T. und Tleukulov. O. M.; Komplexe energiesparende Technologie zum Herstellen von Zement mit beiläufigem Gewinen der wertvollen Komponenten aufgrund von nicht anreichernden polymetallischen Erzen und Thechnogenprodukten. Konferenz „Neu Baumaterialien“. Warne Bulgarien (1986) S. 86.
17. Lörke, P. P., Tleukukov, O. M. und Tleuova, S. T.; Besonderheiten der Kinetik der autogen -chlorenden Synthese von Zementklinker aufgrund Welzverfahren-Klinkers. Unionskonferenz „Wege einer Verwendung von Hilfsquellen (Sekundärquellen) zur Herstellung von Baumaterialien und Bauwaren“. Tschimkent (1986) S. 29.

Ansprechpartner/ Autors:

Prof. Dr. Paul Lörke paul-loerke@web.de
Forschungszentrum „Linotec“
Am Sonnenhut 255, 51109 Köln

Pritzel, C.; Kakar, F.M.

Vergleich verschiedener Ätzmedien für die Klinkermikroskopie

1. Abstract

Der wichtigste Baustoff der heutigen Zeit ist Beton, welcher im Wesentlichen aus Zement, Gesteinskörnung und Wasser erzeugt wird. Die Eigenschaften dieses Baustoffs werden vorrangig durch die chemische Zusammensetzung des Zementes, bzw. durch dessen Phasenzusammensetzung beeinflusst. Zement besteht aus den vier sogenannten Klinkerphasen (C_3S, C_2S, C_3A und C_4AF), die bei der Zementproduktion im Drehrohrofen aus den Rohstoffen Kalkstein, Ton und Quarz erzeugt werden. Die Phasenzusammensetzung des Klinkers hängt von vielen Faktoren ab und kann nur bedingt vorab theoretisch errechnet werden. Um die Klinkerzusammensetzung zu ermitteln stehen verschiedene analytische Verfahren mit individuellen Vor- und Nachteilen zur Verfügung.
Eine etablierte Methode ist die Röntgenpulverdiffraktometrie mit anschließender Rietveld-Analyse. Auf diesem Wege lässt sich die Phasenzusammensetzung der kristallinen Bestandteile des Zements zuverlässig ermitteln.
Eine Alternative ist die Klinkermikroskopie, welche vor der Nutzung des Rietfeld-Verfahrens eingesetzt wurde. Dabei wird zunächst ein Klinkeranschliff hergestellt, welcher dann mit verschiedenen Ätzmedien behandelt werden muss, um einen guten Kontrast für die anschließende Lichtmikroskopie zu erhalten. Mit Hilfe dieser Methode können Informationen über die Kristallitgröße, Größenverteilung und die Morphologie der einzelnen Klinkerphasen gewonnen werden. Obwohl es sich um eine zeitaufwändige Art der Klinkeranalyse handelt, sind diese zusätzlichen Informationen von großer Bedeutung. Ein Schlüssel um optimale Ergebnisse zu erzielen, liegt hier in der Art des Ätzens. Es kommen z.B. verschiedene Säuren, Wasser oder Alkohole, bzw. Mischungen verschiedener Chemikalien zum Einsatz, wobei jedes Medium unterschiedliche Klinkerphasen besonders hervorhebt.

Im Rahmen des hier dargestellten Projektes wurden verschiedene Ätzmedien hinsichtlich ihrer Vor- und Nachteile untersucht. Besonderes Augenmerk wurde in diesem Zusammenhang auf die Detektierbarkeit der einzelnen Klinkerphasen gelegt. Hierzu ist es unabdingbar die einzelnen Phasen möglichst gleichmäßig anzuätzen und dabei einen möglichst großen Kontrast zu erzielen.

2. Einleitung

Um den Phasenbestand von Zementklinkern ermitteln zu können stehen grundsätzlich verschiedene Methoden zur Verfügung. Eine theoretische Berechnung des Phasenbestands aufgrund der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials nach Bougé liefert zwar sehr schnell ein Ergebnis, berücksichtigt aber nicht die speziellen Bedingungen des Brandes. Das Resultat kann zu einer groben Abschätzung des Phasenbestandes dienen, die Ergebnisse weichen jedoch teilweise erheblich von der realen Klinkerzusammensetzung ab. Zur schnellen Quantifizierung des Phasenbestands in Zementklinker kann eine Röntgenpulverdiffraktometrie mit anschließender quantitativer Auswertung mittels der Rietveld-Methode herangezogen werden. Diese Methode hat den Vorteil, dass der Phasenbestand im untersuchten Zement relativ zeitnah ermittelt werden kann. Ein wesentlicher Nachteil ist es jedoch, dass relevante Informationen, wie z.B. Korngrößen und Abstände einzelner Alit oder Belitpartikel zueinander oder die Anzahl von Beliteinschlüsse im Alit verloren gehen, da die Probe aufgemahlen werden muss.
Diese Informationen können mit Hilfe eines Anschliffs des Zementklinkers und der optischen Mikroskopie oder dem Raster-Elektronen-Mikroskop sichtbar gemacht werden. Eine Quantifizierung des Phasenbestandes erfolgt jedoch zumeist mittels einer speziellen Auszählmethode. Hierbei wird ein Zählraster über ein Ausschnittsbild des Klinkeranschliffs gelegt und manuell gezählt wie oft welche Klinkerphase im Klinker vorkommt. Es wird jeweils ein Punkt an dem Ende einer Linie im Zählraster registriert, vergleiche dazu Abbildung 1. Es werden solange neue Positionen auf dem Anschliff angefahren und Bilder ausgezählt bis mindestens 3000 Punkte erfasst wurden. Harz oder Löcher im Anschliff werden nicht berücksichtigt.

Abb. 1: Zählraster über einem typischen Zementklinkeranschliff

Diese Methode ist sehr zeitaufwändig. Sie bietet jedoch den Vorteil, dass erfahrene Mitarbeiter mehr Informationen erfassen können, wie z.B. die Korngrößen der einzelnen Partikel, die Abstände der Partikel, die Zahl der Einschlüsse und andere Informationen. Diese Zusatzinformationen können jedoch in der Regel nicht quantifiziert werden.
Um auch solche Informationen abgreifen zu können, ist eine Detektion der Klinkerphasen mittels einer Bildanalysesoftware erstrebenswert. Hier ergeben sich jedoch im Vergleich zur herkömmlichen Klinkermikroskopie einige zusätzliche Anforderungen an

die Probenvorbereitung. Bei der herkömmlichen Klinkermikroskopie ist es nur wichtig, dass der Mitarbeiter an jedem Punkt erkennen kann welche Phase vorliegt, ein ungleichmäßiges Anätzen ist nicht von Bedeutung. Auch ist es nicht relevant, ob einzelne Phasen die gleiche Farbe aufweisen, wenn sie sich ausreichend in ihrer Morphologie unterscheiden. Es muss also nur Aluminat und Ferrit in verschiedenen Farben oder Graustufen erscheinen, die übrigen Phasen lassen sich dann aufgrund der Morphologie zuordnen. Alit (C_3S) besteht aus großen Partikeln mit eckiger Struktur, zumeist in mehr Zwischenphase (Aluminat (C_3A) und Ferrit (C_4AF)) eingebettet und kann runde Einschlüsse von Belit (C_2S) aufweisen. Belit besteht hingegen aus runderen Partikeln, welche keine Einschlüsse aufweisen und meist von weniger Zwischenphase umgeben sind. Aluminat und Ferrit sind unregelmäßig geformt und liegen zwischen diesen beiden gut ausgebildeten Phasen (Alit und Belit). Gelegentlich vorkommender Freikalk (C) tritt oft in Nestern auf und scheint etwas über der restlichen Probe zu liegen. Poren die mit Harz gefüllt oder offen sein können, sind oft größere unregelmäßige Strukturen. Um gefüllte Poren leichter erfassen zu können kann etwas Fluoreszenzfarbstoff in das Harz des Anschliffs gegeben werden. Ein Beispiel für die Zuordnung der einzelnen Klinkerphasen kann Abbildung 2 entnommen werden, Abbildung 3 zeigt ein typisches Freikalknest in einem Anschliff.

Abb. 2: Klinkeranschliff mit beispielhaft zugeordneten Klinkerphasen

Abb. 3: Freikalknest

Im Gegensatz zur klassischen Klinkermikroskopie ist es zur Detektion der Klinkerphasen jedoch unabdingbar, dass der Kontrast zwischen den einzelnen Phasen möglichst hoch und die Ätzung möglichst gleichmäßig ist. Hierzu sind verschiedene Anätzmethoden getestet und der Prozess der Anschliffherstellung verfeinert worden um eine möglichst exakte Detektion zu ermöglichen. Es besteht allerdings noch Entwicklungspotential, weitere Ätzmedien sollten getestet und die Klinkeranalyse an verschiedenen technischen Klinkern durchgeführt werden.

3. Experimentelles

Die Klinkerdetektion besteht aus sieben Schritten

1. Vorbereitung des Klinkers
2. Einbetten des Klinkers in Kunstharz
3. Anschleifen
4. Anätzen des Anschliffs
5. Aufnehmen des Bildes
6. Bildbearbeitung
7. Detektion der Klinkerphasen

Jeder dieser Schritte bedarf spezieller Parameter, welche im Folgenden näher erläutert werden.

Der Klinker sollte zu ca. 2 mm großen Stücken zerkleinert werden, weil in ganzen Klinkerkörnern zu viele Bereiche mit Poren die nicht mit Harz gefüllt sind vorliegen. Bei kleineren Stücken liegt zu viel Harz um die einzelnen Klinkerstücke vor, was die Detektion erschwert. Grundsätzlich ist es möglich größere oder kleinere Partikel einzusetzen, jedoch werden die besten Ergebnisse mit Klinkerpartikeln um 2 mm erzielt.
Zum Einbetten des Klinkers können verschiedene Harze mit individuellen Vor- und Nachteilen eingesetzt werden. Epoxidharz neigt dazu beim Schleifen einen ungleichmäßigen dünnen Film über der Probe zu erzeugen. Ein solcher Film erschwert das gleichmäßige anätzen. Dieses Problem kann verringert werden, wenn die Probe ausreichend lange ausgehärtet wird, wobei zum Schluss die Lagertemperatur leicht erhöht werden kann. Das Schleifen sollte außerdem möglichst langsam und mit Pausen erfolgen, damit die Schleifplatten nicht zu warm werden. Melaminharz ist für ein Anschleifen

besser geeignet, weil es nicht dazu neigt über die Probe zu verschmieren. Der Nachteil ist jedoch, dass die Anschliffe weniger Lagerstabil sind und für REM-Messungen weniger geeignet sind. Bei beiden Harzen empfiehlt es sich, die Proben bei Unterdruck einzubetten um die Poren besser mit Harz füllen zu können.
Das Schleifen und Polieren muss in mehreren Stufen erfolgen. In der ersten Schleifstufe wird mit einem groben Schleifpapier viel Material abgetragen, bis möglichst viel Klinker angeschnitten ist. Der Schleifprozess erfolgt in mehreren Stufen, wobei sich 2 bar Anpressdruck und 300 Umdrehungen pro Minute als günstig herausgestellt haben. Das Schleifen wird in sechs Stufen durchgeführt, beginnend mit einem Schleifpapier mit 180er Körnung, was einer Korngröße von etwa 80 Mikrometern entspricht und endend mit einer 4000er Körnung (etwa 6,3 Mikrometer). 25,4 geteilt durch die Körnung entspricht der Korngröße des Schleifmittels in Millimeter (vergl. DIN ISO 6344). Es folgt ein Polieren der Proben in drei Stufen mittels Diamantspray auf einem Poliertuch. Die Geschwindigkeit beim Polieren wird auf 150 Umdrehungen pro Minute abgesenkt.
Zum Anätzen des Anschliffs können verschiedene Medien eingesetzt werden, die individuelle Vor und Nachteile aufweisen. Tabelle 1 fasst die Eigenschaften einiger Ätzmedien zusammen.

Tabelle 1: Einige Ätzmedien

Ätzmedium	Vorteile	Nachteile
Wasser	Ätzt fast alle Klinker, sehr gleichmäßige Graustufen bei verschiedenen Klinkern, preiswert, nicht gesundheitsgefährdend	Ätzzeit variiert stark abhängig vom Klinker, Belit und Aluminat erscheinen in fast identischen Graustufen
Salicylsäure	Liefert guten Kontrast zwischen den Klinkerphasen	Ätzend, leicht giftig, Ätzzeit variiert abhängig vom Klinker
10% Isopropanol	Ätzt C_3S, C_2S und C_3A gut an, C_4AF nicht	Ätzung oft ungleichmäßig, Ätzzeit variiert abhängig vom Klinker
Nital 1,5 ml Salpetersäure in 100ml Alkohol	Ätzung ergibt verschiedene Farbe für die einzelnen Klinkerphasen, sehr guter Kontrast zwischen Aluminat und Ferrit	Schwer zu Detektieren, weil Alit nicht gleichmäßig geätzt wird
Ammoniumchlorid	Reagiert sehr schnell mit Alit und mit Belit erst verzögert	Ätzt ungleichmäßig, Ätzzeit variiert abhängig vom Klinker
Essigsäuredampf	Farbige Ätzung (Braunstufen)	Dampfätzung erschwert gleichmäßiges Ätzen, geruchsintensiv
Flusssäuredampf	Farbige Ätzung, guter Kontrast	Hohe Gesundheitsgefahr, Umgang kompliziert

Typische Ätzbilder verschiedener Ätzmedien können den folgenden Abbildungen entnommen werden.

Abbildung 4: Wasserätzung

Abbildung 5: Flusssäuredampfätzung

Abbildung 6: 10%iges Isopropanol

Abbildung 7: Nital

Bei der Aufnahme des Bildes ist die Belichtungszeit anzupassen und dafür zu sorgen, dass der Schliff möglichst plan und grade ist.
Mit Hilfe der Bildbearbeitung sollte der Kontrast optimiert werden und ein Farbauszug nach Intensität durchgeführt werden.
Zur Detektion müssen die Randparameter definiert werden. Es muss festgelegt werden, welche Graustufe zu welcher Klinkerphase gehört. Aus Abbildung 8 geht das Vorgehen aus Bildbearbeitung und Detektion hervor.
In Tabelle 2 folgt ein Beispiel für den Vergleich der Ergebnisse der klassischen Punktzählmethode und der Klinkerdetektion.

Abbildung 8: Vorgehen bei der Detektion

Tabelle 2: Vergleich der Ergebnisse Detektion und Punktzählmethode

	Detektion		Punktzählemethode	
	Pixel	%-Fläche	Punkte	%-Fläche
Alit	169695	50,06	1372	51,00
Belit	121501	35,85	928	34,50
Aluminat	10619	3,13	113	4,20
Ferrit	35737	10,54	277	10,30
Freikalk	1405	0,41	nicht gezählt	nicht gezählt
Summe	338957	100	2690	100

Es wird deutlich, dass die Abweichungen zwischen beiden Methoden minimal sind, wobei bei beiden Methoden die Statistik verbessert werden kann indem mehr Punkte gezählt werden, bzw. mehr Bilder (hier 10) detektiert werden, wodurch sich die Ergebnisse dann noch weiter angleichen sollten.
Auch die Aufnahme von Flächenbildern und deren Detektion ist möglich, wodurch die Statistik ebenfalls besser und somit der Fehler kleiner wird, weil mehr Fläche berücksichtigt wird.

4. Diskussion und Zusammenfassung

Verschiedene Anätzmedien eignen sich unterschiedlich gut zur Kontrastbildung bei der Klinkermikroskopie. Es muss deutlich unterschieden werden zwischen den Anforderungen für die konventionelle Klinkermikroskopie und die Klinkerdetektion. Für die Detektion der Klinkerphasen ist eine gleichmäßige Ätzung und ein hoher Kontrast erforderlich, bei der konventionellen Klinkermikroskopie sind die Anforderungen geringer. Für die Klinkerdetektion ist Wasser ein sehr gutes Ätzmedium. Mit Wasser erscheinen die verschiedenen Klinkerphasen in Graustufen, was für die Detektion ausreichend ist, da diese in Graustufenbildern sehr viel einfacher ist. Es ist ggf. von Vorteil, einzelne Phasen nach einer zweiten Ätzung mit einem weiteren Medium zu detektieren um auch die beiden mit Wasserätzung schwer zu differenzierenden Phasen Aluminat und Belit aufzutrennen.
Mit Hilfe der Klinkerdetektion lassen sich gute Resultate erzielen, die eine geringe Abweichung zu den Alternativmethode, XRD-Rietveld-Analyse und klassische Klinkermikroskopie mittels Auszählen der Klinkerphasen, aufweisen.

Literatur

[1] Mikroskopie des Zementklinkers; Bilderatlas; VDZ; Beton-Verlag GmbH, Düsseldorf 1965

[2] Campbell, Donald H.; Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker; Portland Cement Association; ISBN: 0-89312-084-7; (1999)

[3] Andreas Märten; Phasenanalyse an Portlandzementklinkern mit elektronischer Bildanalyse; Diss. Uni Siegen (1995)

[4] Motzet, H.; König, U. & Pöllmann, H.: Auflichtmikroskopische Untersuchungen an Portlandzement-Klinkern aus verschiedenen Betriebszuständen – Phasenquanti fizierung und Gefügebetrachtung, Ibausil-Weimar, Tagungsbericht, Band 1, S. 779-789, (1997)

[5] Westphal, T.; Walenta, G.; Gimenez, M.; Bermejo, E.; Füllmann, T.; Scrivener, K.; Pöllmann, H.; Characterisation of cementitious materials; International Cement Review; July, 47-51, 2002

[6] Winter, N. B. *Understanding cement: an introduction to cement production, cement hydration and deleterious processes in concrete*. (WHD Microanalysis Consultants, 2012).

Ansprechpartner:

Dr. rer. nat. Christian Pritzel
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
57076 Siegen
pritzel@chemie.uni-siegen.de

Faiz M. Kakar
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
57076 Siegen

Galluccio, S., Pöllmann, H.

Studies on the influence of different fluorine minerals portions on the mineral composition of belite-fluoroaluminate cements

Abstract

Belite-fluoroaluminate cement is composed of the main mineral phases larnite ($2CaO{\bullet}SiO_2$) and fluor-mayenite ($11CaO{\bullet}7Al_2O_3{\bullet}CaF_2$) [1]. It is usually produced at 1270-1330 °C and characterized by a short setting time and high early strength [2]. Compared to portland cement, belite-fluoroaluminate cement needs a lower sintering temperature (OPC: 1350-1450 °C) and has lower CO_2-emissions due to the formation of fluor-mayenite which releases 0.34 g CO_2 per g formed phase, whereas alite, the main clinker phase of OPC, releases 0.58 g CO_2 per formed phase. By solid-state reaction, various belite-fluoroaluminate cements were synthesized from the starting materials $CaCO_3$, SiO_2, Al_2O_3 and the fluorine-containing minerals fluorspar (CaF_2) and cryolite ($Na_3[AlF_6]$). The cement phase formation was investigated in dependence of the fluorspar and cryolite contents (1.5 %, 3 %, 4 %, 5 %) in the raw meals and the sintering temperatures 1100 and 1150 °C (heating rate: 10 °C/min, holding time: 2 h). The formed cement phases were determined by X-ray diffractometry and quantified using the Rietveld method [3]. With regard to cement phase composition, it has been found that the best results are obtained at a sintering temperature of 1100 °C with 3 % cryolite or 5 % fluorspar and at a sintering temperature of 1150 °C with 3 % fluorspar.

1. Introduction

Belite-fluoroaluminate cement is composed of the main mineral phases larnite ($2CaO{\bullet}SiO_2$) and fluor-mayenite ($11CaO{\bullet}7Al_2O_3{\bullet}CaF_2$) [1]. Fluor-mayenite is formed between 1050 °C [4] and 1100 °C [5]. Variable quantities of the ferrite phase can also be in the cement [6]. It is usually produced at 1270-1330 °C and characterized by a short setting time and a high early strength [3]. Compared to portland cement, belite fluoroaluminate cement needs a lower sintering temperature (OPC: 1350-1450 °C) and has lower CO_2-emissions due to the formation of fluor-mayenite, which releases 0.34 g CO_2 per g formed phase, whereas alite, the main clinker phase of Portland cement releases 0.58 g CO_2 per formed phase. The first calcium fluoroaluminate cements were patented in 1971 by Greening and later further developed in Japan under the name Jet Cement [7]. The high reactivity of fluor-mayenite can be controlled by the addition of varying amounts of calcium sulfate hemihydrates [7]. It also exist studies of binder clinker of the Portland type which contains fluor-mayenite for a quicker hardening [8].
The fluorine-containing minerals fluorspar (CaF_2) and cryolite ($Na_3[AlF_6]$) react as mineralizers in the clinker production. Fluorine is the earliest known mineralizer [9] and reduces both the temperature of initial melt formation and the formation temperature of intermediate phases. Several studies showed that the sintering temperature can be thereby reduced without decreasing the clinker quality [10-12]. Fluorine acts also as a flux as the viscosity and surface tension of the melt is reduced [13].

2. Sample preparation

By solid-state reaction, various belite-fluoroaluminate cements were synthesized from the starting materials $CaCO_3$, SiO_2, Al_2O_3 and fluorspar or cryolite. The cement phase formation was investigated in dependence of the fluorspar and cryolite contents (1.5 %, 3 %, 4 %, 5 %) in the raw meals and the sintering temperatures 1100 and 1150 °C (heating rate: 10 °C/min, holding time: 2 h). The belite-fluoroaluminate raw meals were always produced with a molar ratio of larnite:fluor-mayenite of 1:1 in the resulting cement [3]. The formed cement phases were determined by X-ray diffractometry and quantified using the Rietveld method [14].

2.1 X-Ray Diffractometry

X-ray diffraction was performed by a X'Pert[3] Powder diffractometer of PANalytical B.V. The diffractometer is equipped with a PIXcel[1D] Detector and a copper anode, positioned in the θ/θ-Bragg-Brentano-Geometry. The measured angle range was $5° \leq 2\theta \leq 70°$, the step width 0.0131°2θ and the counting time per step 20.4 s. For the quantification of the clinker phases, the samples were measured in a large standard sample carrier (diameter: 27 mm) with fixed aperture. For preparation, the back-loading method was used. The evaluation of the diffractograms was done by the program "HighScore Plus 4.3". To perform the Rietveld method [14], crystallographic and structure data were taken from the Inorganic Crystal Structure Database. The amorphous content was determined by adding 10 % rutile as an internal standard.

3. Experimental results

Initial weights of $CaCO_3$ (55 % CaO), 26 % Al_2O_3 and 19 % SiO_2 were sintered at 1100 °C and 1150 °C. Larnite (19 % / 19 %), CA (11 % /12 %) and C_3A (13 % / 18 %) were formed at both sintering temperatures (1100 °C, 1150 °C). However, there are still large quantities of the starting materials that have not been consumed (CaO: 25 % / 14.5 %, SiO_2: 7.6 % / 6.5 %) (fig. 1). If the same raw meal is sintered at 1400 °C, a complete consumption of the starting materials takes place and the main mineral phases are γ-belite, mayenite and CA. The following experiments show that a 300 °C lower sintering temperature is sufficient for the complete consumption of the starting materials when fluorine is added as a mineralizer to the raw meal. At the same time it is possible that only the hydraulically active β-modification of belite (larnite) is formed.

Fig. 1: XRD pattern of samples composed of 55 % CaO, 26 % Al_2O_3 and 19 % SiO_2, sintered at 1100 °C, 1150 °C and 1400 °C.

With increasing used portion of CaF_2, an increasing reaction of the starting materials occurs at a constant temperature of 1150 °C and the content of the main phases larnite (max. 36 %) and fluor-mayenite (max. 38 %) increase as well. At 3 % CaF_2 addition, the free lime content already decreases to acceptable 2.7 %. When using 4 and 5 % CaF_2, the free lime content is 0 %. When the portion of 4 % CaF_2 is exceeded, the hydraulically inactive γ-modification of belite is formed [15, 16] and the content of fluor-mayenite decreases below the given conditions (fig. 2).

Fig.2: Development of the phase composition of belite-fluoroaluminate cements, sintered at 1100 °C, with increase of the fluorspar content in the raw meals (1.5 %, 3 %, 4 %, 5 %).

When the raw meal with added fluorspar is sintered at only 1100 °C, the highest amount of fluor-mayenite (38 %) is reached using 4 % CaF_2 (fig. 3). The free lime content is then 2 %. When CaF_2 is used at 1100 °C, 5 % CaF_2 is required in the raw

meal for the complete reaction of the starting materials. Then 2 % cuspidine is formed as well but no γ-belite.

In summary, the best mineral composition can be achieved by adding 3 % fluorspar to the raw meal sintered at 1150 °C, or by lowering the temperature to 1100 °C and then adding 5 % fluorspar. The phase compositions of the resulting clinker are very similar. Though, in the clinker with 5 % mineralizer, 6 % alite and 2 % cuspidine are formed as minor phases.

Fig.3: Development of the phase composition of belite-fluoroaluminate cements, sintered at 1150 °C, with increase of the fluorspar content in the raw meals (1.5 %, 3 %, 4 %, 5 %).

Comparing the two synthesis series at 1100 °C and 1150 °C sintering temperature, there results in each case the highest amount of fluor-mayenite with 4 % fluorspar addition (fig. 4). The highest content of larnite results at the sintering temperature 1100 °C with 5 % CaF_2 addition. At 1150 °C sintering temperature results the highest larnite content with 4 % CaF_2 in the raw meal, using 5 % CaF_2 larnite is partially converted into γ-belite.

Fig.4: Phase compositions of belite-fluoroaluminate cements with varying sintering temperatures and fluorspar contents in the raw meals.

When cryolite is used as mineralizer, higher amounts of larnite and fluor-mayenite are formed compared to the use of fluorspar. At the sintering temperature of 1150 °C, the

highest amount of larnite (41 %) and fluor-mayenite (42%) are reached using 3 % cryolite. At higher portions of cryolite (4-5 %), the gehlenite ($Ca_2Al[AlSiO_7]$) content increases. Gehlenit consumes the silicon which is needed for larnite, thus the larnite content decrease (fig. 5).

Fig.5: Development of the phase composition of belite-fluoroaluminate cements, sintered at 1150 °C, with increase of the cryolite content in the raw meals (1.5 %, 3 %, 4 %, 5 %).

When the raw meal with added cryolite is sintered at only 1100 °C, the highest amount of fluor-mayenite (41 %) is reached using 4 % mineralizer (fig. 6). There is no free lime in the clinker with already 3 % cryolite in the raw meal.

In summary, the best mineral composition can be achieved by adding 3 % cryolite to the raw meal sintered at 1150 °C or 1100 °C. The phase compositions of the resulting clinker are very similar. Though, in the clinker sintered at 1150 °C, 5 % gehlenite are formed as minor phase, whereas in the clinker sintered at 1100 °C only 3 % gehlenite and 1 % cuspidine are formed. Therefore, the clinker can be preferred at lower temperatures, especially due to cost and energy savings.

Fig.6: Development of the phase composition of belite-fluoroaluminate cements, sintered at 1100 °C, with increase of the cryolite content in the raw meals (1.5 %, 3 %, 4 %, 5 %).

Comparing the two synthesis series at 1100 °C and 1150 °C sintering temperature, the maximum of the fluor-mayenite content is shifted at a lower temperature towards higher mineralizer content (fig. 7). The larnite content decreases in both synthesis series from 3 % cryolite. At both sintering temperatures the free lime content is 0 % in the clinker with already 3 % cryolite in the raw meal. Gehlenite and also cuspidine consume silicon which is need for the formation of larnite. However, compared to the use of fluorspar as mineralizer, no γ-belite is formed using cryolite.

Comparing the free lime formation in the clinker, the CaO-content decreases exponentially and faster when using cryolite as a mineralizer (fig. 8). Using only 3 % cryolite, the CaO-content is already 0 %. Using fluorspar, the CaO-content decreases slower and is 0 % not until the use of 4 % at 1150 °C or 5 % at 1100 °C. Using no mineralizer, the free lime content is 25 % resp. 15 %.

Fig.7: Phase compositions of belite-fluoroaluminate cements with varying sintering temperatures and cryolite contents in the raw meals.
Fig.8: The decrease of free-lime formation using mineralizers at different sintering temperatures.

4. Conclusions

Various belite-fluoroaluminate cements could be synthesized with the fluorine-containing minerals fluorspar and cryolite at sintering temperatures of 1100 and 1150 °C. The clinker main phases are larnite, with a maximum of 42 % and fluor-mayenite, with a maximum of 38 %. Using fluorspar, care must be taken that the hydraulically inactive phases γ-belite [16] and cuspidine do not form. Starting from 3 % cryolite in the raw meal, small amounts of gehlenite (3-8 %) form. At a sintering temperature of 1150 °C, 3 % fluorspar is required for an optimum phase composition, while 5 % fluorspar is required at 1100 °C. Therefore, it is an economic question whether a higher temperature or a higher mineralizer addition is preferred. This question should be answered with the help of the current fluorspar price. At a sintering temperature of 1100 °C and 1150 °C, the phase composition is optimal with the use of already 3 % cryolite, since cryolite has a 5.6 % higher fluorine content than fluorspar. In summary, belite-fluoroaluminate cements can be synthesized equally well using fluorspar or

cryolite. Although a lower amount of cryolite reduces the free lime rather than the use of fluorspar as a mineralizer. The hydration behavior and the morphology of the hydration products have also been studied and published in [17].

REFERENCES

[1] Odler, I.: *Special inorganic cements - Modern Concrete Technology*, p. 85, E & FN Spon London, 2000.

[2] Najafi Kani, E.; Allahverdi, A.: *Fast Set and high early strength cement from limestone, natural puzzolan and fluorite,* Int. J. Civil Eng., Vol. 8, No. 4 (2010) p. 362-369.

[3] Galluccio, S.; Pöllmann, H.: *Synthese und Charakterisierung von Belit-Fluoroaluminatzement*, GDCh – Tagung Bauchemie, Weimar, 52 (2017) p. 91.

[4] Sahu, S.: *Developments in low energy clinkers,* Ceramic – Silikáty, 38 (1994) p. 191-200.

[5] Giménez-Molina, S.; Blanco-Varela, M. T.: *Solid state compatibilities in CaO-*$CaO.Al_2O_3$-$CaSO_4$-CaF_2 *system,* J. Mater. Sci., 33 (1998) p. 2961-2964.

[6] Panda, H.: *The Complete Technology Book on Asbestos, Cement, Ceramics and Limestone,* p. 273, Asia Pacific Business Press Inc., 2016.

[7] Young, F.; Afridi, M. U. K.: *Innovative Cements,* Chapter 9.3 in Innovations in Portland cement Manufacturing, editor in chief: J.I. Bhatty, p. 1149-1239, Portland Cement Association, 2004.

[8] Italcementi SpA: *Quick-setting cement containing clinker based on calcium fluoro-aluminate mixed with lime,* patent CA2210781C, 1996.

[9] Kurdowski, W.: *Cement and Concrete Chemistry*, p. 56, Springer London, 2014.

[10] Dominguez, O.; Torres-Castillo, A.; Flores-Velez, L. M.; Torres, R.: *Characterization using thermomechanical and differential thermal analysis of the sinterization of Portland clinker doped with* CaF_2*,* Mat. Charact., 61 (2010) p. 459-466.

[11] Hewlett, P.C.: *Lea's chemistry of cement and concrete*, Arnold Publishers London, 1998.

[12] Blanco-Varela, M. T.; Palomo, A.; Vázquez, T.: *Effect of fluorspar on the formation of clinker phases,* Cem. Concr. Res., 14 (1984) p. 397-406.

[13] Engelsen, C.J.: *Effect of mineralizers in cement production,* Sintef Report SBF BK A07021, 2007.

[14] Rietveld, H. M.: *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement,* Acta Crystallogr., 22 (1967) p. 151-152.

[15] Malata-Chirwa, C.D.: *Manufacture and properties of fluoride cement.* Graduate Theses and Dissertations, Paper 12838, 2012.

[16] Akin Altun, I.: *Effect of CaF_2 and MgO on sintering of cement clinker.* Cem. Concr. Res., 29 (1999) p. 1847-1850.

[17] Galluccio, S.; Pöllmann, H: *Studies on the influence of different fluorine minerals portions on the mineral composition of belite-fluoroaluminate cements.* Proceedings of the fortieth international conference on cement microscopy, Deerfield Beach (2018) p. 100-116.

Authors:

M. Sc. Sabrina Galluccio sabrina.galluccio@geo.uni-halle.de
Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann herbert.poellmann@geo.uni-halle.de
Martin-Luther-University Halle-Wittenberg
Dept. Mineralogy and Geochemistry
Von-Seckendorff-Platz 3
06120 Halle

Khozin, V., Khohryakov O., Baishev, D., Kashaev, E.

Low-water demand cements – a reliable way of CO_2 emission reduction

1. INTRODUCTION

Worldwide engineering is not only 10% of GDP and 7% of employment but also 30% of CO_2 emission, 38% of energy and 40% of non-renewable materials consumption and 40% of industrial waste. Thus, main problem of modern engineering is its ecology orientation which has principles of efficient utilization of energy and materials.

It is clear that Portland cement industry, more precisely, klinker production, as base of structural concretes, do not respond to the principles circumscribed above because it causes about 7% of worldwide CO_2 emission. Wherein, it also has high level of conditional fuel – 215 kg/ton and energy consumption (119 kW/ton), and colossal volumes of limestone and clay consumption.

Concerning this facts, minimization of klinker consumption in cement concretes is one of the most important challenges because of its necessity of lowering of CO_2 emission.

Nowadays, one of the most efficient binder which respond to the requirement of low klinker content are low-water demand cement (LWDC). It was developed by USSR scientists and technologists in 1980-ies [1, 2]. LWDC production based on non-kilning technology of joint or consequential grinding of cement, mineral filler (limestone, quartz sand, slag, fly ash etc.) and superplasticizer (SP). In this case mineral filler part can reach up to 70% without loss of strength.

Basing on literature dedicated to LWDC in recent years, it is possible to separate following fields of research and technological development:

- detalization of mechanism of mechanical-chemical interaction of SP with cement' and mineral filler' grains [3, 4];

- development and industry trials of mills acceptable for LWDC production [5, 6];

- evaluation of new types of anthropogenic mineral fillers and its mixes for production of different types of LWDC [7, 8].

Fields of research described above are unconditionally actual, but the main direction of LWDC development which will possibly make its properties significantly different is the way of SP' selection and determination of interaction' principles with mineral part. It is clear that character of it will directly affect efficiency of LWDC and concretes based on it.

On the other way, SP is also the barrier of wide LWDC' utilization because of its high cost – it takes part in binder's mass up to 3%. Basically it is closely connected with fact that dry SP is produced from its water-based solution and desiccation process increases cost of admixture from 2 to 4 times.

Basing on the facts written before, scope of research was study of high-concentrated water solutions of SPs as admixture for LWDC.

2. EXPERIMENTAL INVESTIGATION

In this study, PCE type SPs concentrated water solutions were tried for LWDC because of their relative efficiency in case of low dosage, equal to 0,3-0,6% (in comparison with naphthalene-formaldehyde SPs – 1-3%). In this case amount of entertaining water will be 3-5 times less. It is known form [9] that water amount in initial raw mix of components should not be more than 3% (by mass).

As a first goal of study, evaluation of grinding ability of CEM I 42,5 R with concentrated SP solutions was conducted. Nowadays they are produced only either in liquid or powder form; because of that first time powdered SP was dissolved up to its maximal concentration. After cement with both powdered and dissolved form of SP was ground and specific surface area was measured during it. As an addition, grinding ability of cement with pure water was evaluated in same way.

Grinding was conducted in laboratory vibratory ball mill with specific surface area up to 600 m^2/kg.

Specimens

4 samples of materials were made for evaluation of possibility of grinding of OPC with liquid form of SPs:

- OPC;

- OPC with pure water (1% by mass of cement);

- OPC with powdered PCE SP (0,6% by mass of cement);

- OPC with 37,5% (by mass of solution) of SP (1,6% of cement mass which equal to 0,6% of SP dosage).

After that, standard (Haggermann's cone) mortar (quartz sand and ground OPC) samples were made for evaluation of strength properties.

2 samples (A and B) were made for evaluation of efficiency depending on difference of PCEs.

3. EXPERIMENTAL RESULTS

Results of research of grinding ability are performed at Figure 1.

Fig. 1. Kinetics of Portland cement grinding

1 – CEM I; 2 – CEM I with water; 3 – CEM I with powdered PCE; 4 – CEM I with liquid PCE.

Fig.1 shows that without SP (sample 1) grinding is slow and ineffective. In case of addition of water (sample 2) grinding significantly improves and value of specific surface area becomes higher 10-20% after same time of grinding.

Comparison between OPC with powdered and liquid form of SP shows that powdered one (sample 3) is initially ground faster than liquid (sample 4). Although the slow of grinding at first period, further development of process shows that grinding becomes equally effective up to specific surface area 560±20 m^2/kg.

Thus, it could be concluded that production of LWDC is possible not just with powdered form of SP but also with its liquid form (water solution). Reason of lowering of grinding ability at the first phase of grinding and limiting of specific surface area' growth could be explained by viscosity of water solution of SP.

It correlates with results of evaluation of grinding ability of OPC with watered SPs which have no powdered form. Two samples of OPCs with specific surface area equal to 380 and 260 m^2/kg were studied with two different PCE solutions (concentrations of SPs are 39 and 39,5%, consequently) with 0,6% dosage (by active dry mass). Results are performed at Figure 2.

As in first time of cement grinding (Fig. 1), there is a slow of grinding (see Fig. 1). Basing of results performed at Fig.2 it could be concluded that it is connected with not only viscosity of SP but also with chemical structure. It is clear that during further grinding SP, step by step, becomes distributed in the mass of OPC, and after that growth of specific surface area starts.

It could be seen from Table 1 that LWDC based on liquid form of SP do not inferior (by strength measures) to its analogue based on dry form. The only one difference between them is that 1-day strength significant growth is 52% higher for LWDC based on liquid form admixture. It possibly could be explained by the following fact that during grinding

process OPC grains could partially hydrate and become hard epitaxial substrate, which improves initial growth of strength by accelerated crystallization of CSH phase.

Fig. 2. Kinetics of Portland cement grinding with water-based SPs solutions.

Tab. 1. Bending/compressive strength of ground binders [MPa]

Hardening type	Ground OPC	Ground OPC + Water	OPC + dry SP (LWDC)	OPC + liquid SP (LWDC)
Standard, 24 hours	2/12	3/14	5/23	6/35
Steam curing, 7 +(4+6+2)=19 h, t= 80 °C	6/42	6/49	7/72	7/74
Standard, 28 days	7/60	7/69	8/85	8/88

Basing on numerous trials, sufficient factors which define efficiency of LWDC with liquid SP were determined. SP should be used with concentration between 30 and 50% (by dry mass) and humidity of ready LWDC should be not more than 2%.

Using semi-industrial vibratory ball mill (see Figure 3) with bi-harmonic vibratory motions and capacity equal to 1 ton/hour 2 batches of LWDC with liquid form of SP were produced. Good results were obtained on binder itself and on concretes based on it.

4. Conclusions

Due to using of water solutions of SP and limestone fillers high-active LWDCs were made. Using these binders heavy concrete mixes with low klinker consumption to compressive strength ratio were made – 2,8-2,9 kg/MPa. This value is almost 4 times less than in case of conventional heavy concrete made on CEM I 42,5 R – 11,1 kg/MPa.

Thus, development of worldwide cement industry on the way of lowering of klinker consumption is being successfully implemented in low-water demand cements

technology; this fact unconditionally will ensure wide implementation of these binders in concrete industry.

Figure 3. Mill equipment: left - overview of mill equipment, right – vibratory ball mill.

References

[1] Yudovich, B.E., Dmitriev, A.M., Zubekhin, S.A. et al., *Low-water demand cements – binders of new generation*, Journal Cements and its Applications 1 (1997), S. 15-18

[2] Krikunov, O.K., Bashlykov, N.F., *Efficiency of low-water demand binders and concretes based on them*, Journal Concrete and Reinforced Concrete 6 (1997), S. 3-6

[3] Bicbau, M.Ya., *Nanocements – the future of worldwide cement industry and technology of concrete. Part 2*, Technology of concretes 1-2 (2016), S. 37-41

[4] Bicbau, M.Ya., *Nanotechnologies in production of cement,* Moscow: OJSC "Moscow institute of material science and effective technologies", 2008

[5] Khamatova, A.R., Khohryakov, O.V, *Electric steelmaking slag OJSC "Izshstal" for low-water demand cements and concretes based on them*, News of KSUAE 2 (2016), S. 221-227

[6] Khozin, V.G., Khohryakov, O.V., Urkhanova, L.A. et al., 2011, *Efficiency of using of Gusnoozersk State District Electric Plant' fly ash as component for low-water demand cements*, Construction materials 7 (2011), S. 76-79

[7] Gharkhavi, M.S., *Low-water demand cements made by centrifugal-percussive milling method and concretes based on them*, Technologies of concrete 10(99) (2014), S. 25-27

[8] Lipilin, A.B., Korenugina, N.V., Veckseler, M.V., *Portland cement. Percussive activation*, Popular Concrete Study, 5-19 (2007), S. 76-79

[9] Batrakov, V.G., *Modified concretes. Theory and Practice*, Moscow, 1998

Authors:

Ph.D. Vadim Khozin khozin.vadim@yandex.ru

Ph.D. Oleg Khohryakov olvik@list.ru

M.E. Daniil Baishev danielbaishev@gmail.com

M.E. Eduard Kashaev e.f.kashaev@gmail.com

Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Zelenaya str. 1, 420043

Yury R. Krivoborodov, Svetlana V. Samchenko

Minerals of expansive and non-shrinkage sulphomineral cements

1 Introduction

The chemistry of expansive cements was comprehensively discussed on the previous congresses and in many research publications [1-7, 9,10]. A majority of practical expansive cements have depended on the modification of a Portland cement in such a way as to increase the formation of ettringite. Single expansive cement clinkers are made and they are blended or interground with a normal Portland cement or clinker. In a widely used terminology, expansive cements based on Portland cement and calcium sulphate are categorized as types K, M or S, according to the source of additional Al_2O_3 that is required. Usually cement K is produced by intergrinding Portland cement clinker, gypsum and clinker consisting of $Ca_4Al_6SO_{17}$. Type M cements contain Portland cement, a high alumina ($CaAl_2O_4$) cement and additional calcium sulphate. Type S cements are Portland cements high in $Ca_3Al_2O_6$ and with suitable contents of calcium sulphate.

The proportions of expansive clinker and of gypsum are added to the Portland cement depend on composition of the expansive clinker and the degree of expansion required. Depend on the degree of expansion all these cements can be made as shrinkage-compensated, expansive or self-stressing cements [8, 11-14]. It should be noted that there are some problems in the wide production and application of the above mentioned cements. For example, Type S cements are found little favour as they too difficult to control. To produce cement of Type M it is need the calcium aluminate cements, but it too costly to the wide application. The composition of expansive clinker can be varied considerably by the use of raw materials most economically available.

Usually to obtain expansive cements sulphoaluminate clinker or mix aluminate clinker with calcium sulphates (gypsum, hemihydrate, anhydrate) are used. For these cements ettringite is an important hydration product and reaction kinetics of this phase plays an important role in determinating performance. The alternative aluminate phases may be ferrite containing ones.

2 Materials and methods

Calcium sulphoaluminate (CSA) and calcium sulphoferrite (CSF) were synthesized previously. To examine the solubility of ferric oxides in CSA ferric oxides in amount of 1 to 15 % by mass was added. The mix of CSA and ferrite oxide had been held for 20 minutes at 1350^0C and the following time the samples were analyzed by XRA and optical microscopy.

To investigate solid solution of CSA and CSF minerals were blended. The ratio in all the experience being from 25 to 75 %. The prepared mixes were pressured in form of briquettes and fired at temperatures of 1050 - 1300^0C for 20 minutes each. The obtained cakes were subjected by XRA and the optical microscopical analyses.

Calcium sulphoferrites were obtained by the burning of raw mixes intended for the production of calcium alumoferrates with composition of $Ca_6Al_2Fe_4O_{15}$, Ca_2AlFeO_5, $Ca_6Al_4Fe_2O_{15}$ with the addition of calcium sulphate and a blend of calcium alumoferrites having synthesized beforehand with anhydrite, as well as by the crystallization of sulphated alumoferrite melts.

The obtained expansive clinkers were used to produce expansive cements by intergrading with Portland cement and gypsum. Cements were tested according to Standard methods.

3 Results of experiments

To study the solubility of ferrite oxides in CSA the samples were analyzed after their sintering at 1350^0C. XR-analysis has revealed that the addition of Fe_2O_3 caused a shift in the major diffraction peaks of $Ca_4Al_6SO_{16}$, this being the more manifest the more Fe_2O_3 added to the mineral (Table 1).

The IRE-spectra data show a shift and spreading of the band referring to the various oscillations of the SO_4^{2-} group in the original $Ca_4Al_6SO_{16}$ (absorption bands 1093 and 1180 cm^{-1}) which is due to a change in the coordination environment of that group as a result of the incorporation of ferrite oxides whose presence is evidenced by the emergence of absorption bands in the region of 400 to 500 cm^{-1}.

Such changes in spectra of calcium sulphoaluminate occur when up to 9% ferrite oxides are added, but when the iron content is greater than 9% the formation of aluminoferrite phase was observed. Structure of calcium sulphoaluminate can comprise up to 9% Fe_2O_3, the principal pattern of its crystal lattice remaining unchanged.

The study of the hydration of modified $Ca_4Al_6SO_{16}$ in micropreparations has demonstrated that the oxides available in calcium sulphoaluminate structure retards the reaction of mineral and water. $Ca_4Al_6SO_{16}$ reacts with water during the first minutes of being mixed with water, ettringite is equal to its amount at hydration of initial calcium sulphoaluminate.

The study of powders, consisting of preliminary synthesized minerals ($Ca_4Al_6SO_{16}$, $Ca_2Fe_2O_5$ and $CaSO_4$) shows that there is an exchange of aluminate and ferrite oxides between minerals and they are stable under heating up to 1350^0C. The following increase of temperature causes the decomposition of calcium sulphoaluminate find melt appearance which solves the formed earlier phases. During melt cooling calcium aluminoferrites with varying composition are formed. They consist of sulphates.

It has been founded that minerals burned together changed their colour, while XR-spectra feature a shift of major diffraction peaks of the minerals are compared with their initial matrixes, i.e. an exchange of aluminium and iron ions takes place between the minerals.

XR-spectra microanalysis of the samples shows that calcium sulphoaluminate has Fe_2O_3 in its structure and calcium ferrite has aluminium oxide (Table 2).

Table 1. XRD of calcium sulphoaluminate with addition of Fe_2O_3

Sample	Position of the major diffraction peaks (hkl)		
	422	444	822
Without addition	3.750	2.650	2.166
1% Fe_2O_3	3.748	2.644	2.163
3% Fe_2O_3	3.745	2.641	2.161
5% Fe_2O_3	3.740	2.636	2.158
7% Fe_2O_3	3.733	2.630	2.156
9% Fe_2O_3	3.729	2.575	2.138

The results of burning calcium aluminoferrites C_6A_2F, C_4AF, C_6AF_2 together with calcium sulphate testify to the fact that there occurs a location of the latter with aluminoferrite, for the XRD analysis does not indicated the formation of the other compounds.

The general aspect of the radiographs of calcium aluminoferrites and sulphoferrites remains almost unchanged. It indicates the fact that the major pattern of the crystalline structure is preserved. In all cases, however, calcium sulphoaluminoferrites differ from calcium aluminoferrites in the intensity of the characteristic diffraction pears and the shift of interplanar spasings, which is caused by a distortion of the crystal lattice of calcium aluminoferrites by calcium sulphates (Table 3).

Table 2. Composition of calcium sulphoaluminate and sulphoferrite

Compound	Content of oxides, % by mass			
	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3
$Ca_4Al_6SO_{16}$	35.69	47.69	3.12	13.76
$Ca_4Al_6SO_{16}$	34.26	46.28	5.24	12.20
$Ca_4Al_6SO_{16}$	36.39	43.15	7.28	13.45
$Ca_3Fe_2SO_9$	44.82	3.76	46.09	4.98
$Ca_3Fe_2SO_9$	43.58	1.89	48.67	6.01
$Ca_3Fe_2SO_9$	42.42	4.41	47.42	5.94

The investigation of calcium sulphoalumoferrite crystallization from the melt shows that the composition of crystals emerging depends on the cooling rate. It has been established that in the case of a rapid cooling of the melt the crystal are enriched in aluminium to a greater extent that is the case solidified melt. In the case of slow cooling the composition of the crystalising phase is indentical with that of the melt.

Calcium aluminoferrites modified by calcium sulphate have both the difference in the composition and hydraulic activity. It is to be noted that the degree of hydration growed with the increase of the Al/Fe ratio in calcium sulphoalumoferrite.

Table 3. XRD characteristics of aluminoferrites and sulphoaluminoferrites

Compounds	Position of the major diffraction peaks (hkl)		
	200	141	202
$Ca_6(Al_2,Fe_4)O_{15}$	2.7914	2.6395	1.9285
$Ca_{6.3}(Al_2,Fe_4)S_{0.3}O_{16.2}$	2.7805	2.6485	1.9318
$Ca_2(Al,Fe)O_5$	2.7830	2.6335	1.9212
$Ca_{2.2}(Al,Fe)S_{0.2}O_{5.8}$	2.7733	2.6401	1.9245
$Ca_6(Al_4,Fe_2)O_{15}$	2.7701	2.6230	1.9151
$Ca_{6.5}(Al_4,Fe_2)S_{0.5}O_{17}$	2.7681	2.6395	1.9228

Using these data, three clinkers were produced on an experimental plant. Chemical composition of these clinkers is given in Table 4.

Backscattered electron (BE) imaging and X-ray microanalysis are very useful in examining the microstructure of polished clinker sections. Clinker phase identification from SEM images is made on the basis of phase brightness, grain morfology, and grain association via the BE image, and chemical composition by qualitative and quantitative EDS analysis.

Table 4. Chemical composition of clinkers, in weight percent

Oxides	Clinker		
	Sulphoferrite	Sulphoaluminoferrite	Sulphoaluminate
SiO_2	11.14	16.60	10.36
Al_2O_3	3.93	9.88	28.60
Fe_2O_3	32.64	13.02	3.46
CaO	41.70	53.15	43.75
MgO	2.08	1.61	2.03
SO_3	7.53	4.27	6.94
R_2O	0.13	0.16	0.30

All clinkers were used as an addition to Portland cement clinker. All components were ground to a fineness of 4000 cm^2/g.

The investigation of hydration and properties of sulphomineral cements shows that ettringite and its analogies (fig.1) are formed thus providing expansion (fig.2a) and compression of cement stone (fig.2b). Degree of expansion and self-stressing of cement stone depends not only on composition of sulphated minerals but on ratio and types of clinkers.

The higher expansion is reached by usage of high-alite Portland cement clinker together with sulphoaluminate clinker, the lower expansion is reached by addition of sulphoalumoferrite and sulphoferrite clinkers. Thus cements are classified as expansive with the expansive of 0.1 to 0.4% and strength of 57 to 62 MPa after 28 days of curring (fig.3).

a b

Fig. 1 The microstructure of cement stone based on CSA (a) and CSAF (b)
Scanning microscopy, magnification - x1000

a b

Fig. 2 Expansion (a) and self-stressing (b) of cement stone of various sulphomineralic cements

Fig. 3 Strength of cement stone sulfomineralic cements

Corrosion resistance is of inverse relationship: sulphoferrite cements are more resistant to attack of aggressive media. These cements are used for obtaining of water-proof, crack-resistant and corrosion-resistant concretes.

4 Conclusion

The use of sulphoaluminate clinker to produce the different special cements allows increase improvement of cement quality and simultaneously to decrease fuel consumption in clinker sintering and quantity of CO_2 emissions.

High effectiveness of usage sulphoaluminate clinker is associate with the close packing of structure as a result of filling of pores and capillaries by $Al(OH)_3$ gel. It is forming under pressure of crystals of ettringite during hydration of $3CaO{\cdot}3Al_2O_3{\cdot}CaSO_4$ (self-packing effect).

A new type of clinker was obtained consisting of sulphoferrite, sulphoaluminoferrite phases and dicalcium silicate. These clinkers are used for the production of expansive cements.

Degree of expansion and self-stressing of cement stone depends not only on composition of sulphated minerals but on ratio and types of clinkers. The higher expansion is reached by the use of high alite containing Portland cement clinker together with sulphoaluminate or sulphoalumoferrite one, the lower expansion is reached by addition of sulphoalumoferrite and sulphoferrite clinkers. These cements are classified as selfstressing, expansive or shrinkage-compensating ones de-pend on the degree of their expansion after 28 days of curring.

Correspondingly, high density of cement stone provides higher frost resistance and resistance of cements with addition of CSF, CASF and CSA to corrosive medium.

References

[1] Dmitrieva, V, Kouznetsova, T, Electron Microscope Investigation of Sulphoaluminate, Calcium Hydration Process at the First Stages of Solidification, 1980. Proceedings on the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Vol. IV, pp.208-211, 1980.

[2] Klein A. and Troxell G.E. Studies of Calcium Sulfoaluminate Admixures for Expansive Cements, *Pros. ASTM*, v.58, 1958,pp.986-1008.

[3] Halstead P.E. and Moore A.E. The composition and Crystallography of an Anhydrous Calcium Aluminosulfate occurring in Expending Cements, *Journ.App.Chemistry,* 1972,v.12,p.417.

[4] Kouznetsova T.V. Alumina and sulphoaluminate cements, Moscow, Strojizdat, 1986, 206 p.

[5] Kurdowski, W., George, C.M., Sorrentino, F.P. Special cements. *8th International Congress on the Chemistry of Cement*, Rio de Janeiro (Brazil) 22-27 September 1986, v.1, 292-318.

[6] A.P.Osokin , Y.R.Krivoborodov, S.V.Samchenko Expansive and non-shrinkage sulphomineral cements // 11th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC). Durban, South Africa, 2003, pp. 2083-2088.

[7] Krivoborodov Y.R., Spizyn V.V., Klusov V.A. Oil-well cements for low temperature, Moscow, Publisher Mendeleev University of Chemical Technology, 2002, 125 p.

[8] Samchenko S.V. Sulphated calcium alumoferrites and cement on their base, Moscow, Publisher Mendeleev University of Chemical Technology, 2005,154 p.

[9] Berekta, J. et al. Hydraulic behaviour of calcium sulfoaluminate-based cement derived from industrial process, *Cement and Concrete Research*, 26, 1993, pp.1673-1682.

[10] Marroccoli, M., Montagnaro, F., Nobili, M., Telesca, A., Valenti, G. L., Synthesis, hydrationproperties and environmentally friendly features of calcium sulfoaluminate cements, *12th InternationalCongress on the Chemistry of Cement, Montreal (Canada)* 8-13 July 2007, W3, 11.2

[11] Kouznetsova T.V., Krivoborodov Y.R., Samchenko S.V., Burlov I.Y. Special cements on base sulphoaluminate clinker, *13 International Congress on the Chemistry of Cement,* Madrid (Spain) 3-8 July, 2011, v3,p. 198.

[12] Muzhen, S., Yanmou, W., Zhang, L., Dedong, L., Preliminary study on the durability of sulfoferroaluminate cements. *10th International Congress on the Chemistry of Cement*, Goteborg (Sweden) 3-8 July1997: Amarkai AB and Congrex Goteborg AB, 4iv029.

[13] Taylor, H. F. W. Cement Chemistry. Academic Press, London (UK),1997, 395p.

[14] Buzzi, L., Canonico, F., Telesca, A., Valenti, G.L., 2010. High-performance and low-CO2 cements based on calcium sulphoaluminate. *Zement Kalk Gips International,* 5,2010, pp. 39-45.

Authors:

Yury R. Krivoborodov

D.Sc., professor
Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
25480, Moscow, street of Heroes Panfilovtsev, 20
e-mail: ykriv@rambler.ru

Svetlana V. Samchenko

D.Sc., professor
Moscow State University of Civil Engineering (National Research University),
26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russia
e-mail: samchenko@list.ru

Kropyvnytska,T., Ivashchyshyn, H., Kotiv, R.

Performance of low-carbon composite cements containing granulated blast furnace slag, zeolite and limestone

1. Introduction

The cement industry generates a significant amount of greenhouse gases, which is 2-2.8 Gt of CO_2 emissions or 6-8 % of the total amount of anthropogenic emissions worldwide [1, 2]. The reduction of the clinker component is becoming main technological importance due to energy saving potential because the cement manufacture process optimization is almost exhausted [3, 4]. The energy requirements of cement industry are high and the emissions of CO_2 during cement manufacturing bring about enormous environmental concerns. This evokes pressures to reduce the cement consumption through the use of industrial by-products and supplementary cementitious materials (SCMs) substituting the Portland cement in concrete [5, 6].
The roadmap for the cement and concrete sector of the low-carbon economy of the EU until 2050 provides five parallel directions, each of which contributes to the reduction of CO_2 emissions [1]. One of the directions involves replacing the part of Portland cement clinker with SCMs [7, 8]. According to the EN 197-1, the content of SCMs in cements from CEM II/A, B to CEM V/A, B can vary in a wide range. Relevant at this time are low-carbon composite cements with a low content of Portland cement clinker 40-64% for CEM V/A and 20-39% for CEM V/B due to the addition of SCMs according to the EN 197-1. These are the most well-known and widely used in cement and concrete production technological waste products from other industries, i.e. fly ash from power plants, grain granulated blast furnace slag from steel industry or silica fume from ferrosilicon production. As a natural pozzolan material, the practical interest is the use of zeolite tuff, the main mineral of which is clinoptilolite that has unique characteristics such as high specific surface area and the ability to cation exchange [9, 10]. Ground limestone acting also as a partial replacement for cement, it is widely available and can be sourced from own cement plant pits [11, 12].
The combination of SCMs in composite cements can predict their properties when using the synergistic effect of applied mineral additives [13, 14]. It is known that the effect of individual non-clinker main components on cement properties can vary. The use of blast furnace slag has a positive effect on the kinetics of cement strength increase but does not provide the required workability of concrete mixes. Natural zeolite increase water demand and retards the strength development in early age but do not reduce the strength in longer periods. In contrast, limestone increases the development of early strength, but reduces the strength in longer periods of setting. With a combination of various mineral additives in composite cements, it is possible to use their favorable characteristics; furthermore, by optimizing the composition of cement, their negative influence can be effectively reduced [15-17].
At the same time, SCMs in the composition of low-carbon composite cements, as a rule, lead to a decrease of the concrete mixture workability. Reducing the content of Portland cement clinker leads to a significant reduction in strength at an early age for all composite cements and concrete on their basis. Therefore, one of the basic principles is the use of polycarboxylate type superplasticizers [18]. This is especially important in conditions where the volume of mixed cements, mineral additives, fillers, secondary raw materials ("green" cements and concretes) and other products is significantly increased, that enlarge an adsorption capacity of the solid phase. Low-

carbon composite cements, modified with polycarboxylate superplasticizers, provide the necessary rheological characteristics of the concrete mixture and the speed of concrete hardening.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Ordinary Portland cement (OPC) CEM I 42.5R JSC "Ivano-Frankivsk Cement" composed of C_3S: 62.42, C_2S: 13.62, C_3A: 7.06, C_4AF: 12.32, wt. %, was used in the investigation. Grain granulated blast furnace slag (GGBFS) consisting of 92-96 wt. % $CaO + SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ and zeolite tuff (Z) with 70.5 wt.% SiO_2 provided from Sokyrnytsky quarry were utilized as SCMs. Clinoptilolite $[(Na_4K_4)(Al_8Si_{40}O_{96}) \cdot 24H_2O]$ content in natural zeolite is 58%. Clinoptilolite (Si/Al=6.5) is characterized by fine crystalline aggregates, which consist of crystals in the size of 0.1...0.5 μm. Limestone powder with 95 wt. % $CaCO_3$ was used as micro-filler. Limestone belongs to the L type according to the EN 197-1 in terms of total content of organic carbon.
The Blaine specific surface area of OPC, GGBFS, zeolitic tuff and limestone powder are 3460; 4000, 10200 and 9600 cm^2/g respectively. The particle size distribution of OPC, GGBFS, zeolitic tuff and limestone powder are presented on Fig. 1.

a b

Fig. 1: Particle size distribution of the main constituents: a – differential curve, b – integral curve

Composite cements were obtained by mixing of OPC, GGBFS, zeolitic tuff and limestone powder. Effect of SCM on the properties of composite cements was determined with the help of two-factor three-level experiment. MasterGlenium ACE 430 (BASF) based on modified polycarboxylic ether (PCE) was used as a superplasticizer.

2.2. Experimental Process

Study of fractional composition and grinding fineness of cements were carried out by sieve analysis and by determination of the specific surface area by Blaine. The particle size distribution was measured by laser particle size analyzer Mastersizer 3000. The degree of additional interfacial active surface of OPC and SCMs could be obtained by the determination of the ratio between specific surface particles and their volume (surface activity coefficient K_{isa}). With the decrease of the particles size, their “excess surface energy” significantly increases. To assess the contribution of individual particles to total specific surface area, it was calculated an incremental coefficient of

surface activity (K_{isa}), which is determined by multiplying the surface activity coefficient by the incremental volume of each fraction of the material [6]. The phase composition of the resulting products was determined by X-ray powder diffraction. Scanning electron microscope Philips XL30 ESEM-FEG was used for studying morphology of the cement paste surface.
The compressive strength data of the composite cements was determined on 40x40x160 mm mortar prisms with water/cement ratio of 0.50 according to EN 196-1. Determination of the workability of fresh cement mortars (consistence by flow table) were carried out according to EN 1015-3.

3. Results and discussion

Blended cements were obtained by mixing of OPC, GGBFS, zeolite and limestone powder. As seen from Table 1, water demand for the OPC (SSA = 3460 cm^2/g) is 29.5 % and the initial setting time is 235 min. For the composition (50 wt % OPC + 50 wt % GGBFS), SSA=3700 cm^2/g, water demand decreases to 27.5 %. The use of zeolite (50 wt %) increases water demand to 38.5%, the initial setting time accelerates by 40 min. Addition of 50 wt % limestone into blended cement (SSA = 6200 cm^2/g) reduce water demand to 26 % and accelerate initial setting time by 80 min.
Table 1 shows workability and the compressive strength development for the binary cements, which was determined on standard mortar with a w/c ratio of 0.50 according to EN 196-1. Workability for OPC is 172 mm, while the compressive strength after 2, 7 and 28 days of hardening is 21.5, 30.1 and 44.6 MPa respectively. The compressive strength increases in all terms of hardening for blended cement with 50 wt.% GGBFS compared to the compositions of blended cements with content of zeolite or limestone. It should be noted that addition 50 wt. % of zeolite results to workability reduction to 160 mm which indicate an increased water demand of binder. Flow value is the highest for blended cement with limestone (185 mm), but compressive strength reduced in all times of hardening. It is shown that blended cements by standard strength do not meet requirements of EN 197-1.

Table 1: Influence of SCMs on physical and mechanical properties of cements

Cement	SSA, [cm^2/g]	Water demand [%]	Setting time [min]		Workability [mm]	Compressive strength [MPa]		
			initial	final		2	7	28
100 % OPC	3460	29.5	235	340	172	21.5	30.1	44.6
50 % OPC + 50 % GGBFS	3700	27.5	250	355	180	5.7	17.0	27.7
50 % OPC+50%Z	5900	38.5	195	220	160	5.6	12,4	24.5
50%OPC+50%L	6200	26.0	155	220	185	6.9	11.3	21.6

According to the SEM data, after 1 day of hydration, the ettringite, portlandite and calcium hydrosilicates form a structure of cement paste OPC (Fig. 2, a). Microcrystalline hydrated phases are formed on the surface of the slag granules, which compact cement paste structure and bind separate grains of the composition additionally (Fig. 2, b). The structure with a large amount of free intergranular space is observed for the composition with a zeolite additive, the distance between crystalline forms reaches 2-4 μm (Fig. 2, c). There are almost no crystals, which indicate a more

completing flow of hydration processes. Moreover, the active SiO_2 promotes the formation of an additional amount of C-S-H phase, which contributes to an increase in the relative volume of internal hydrate formations - the internal hydrate product. An acceleration of the hydration processes of cement clinker grains with limestone addition is observed. As seen on Fig. 2, d, the microstructure of the paste is formed due to the formation of calcium hydrocarboaluminate and needle crystals of ettringite.

a b

c d

Fig. 2: SEM images of pastes based on blended cements after 1 day of hardening: a - 100% OPC; b - 50% OPC+50% GGBFS; c - 50% OPC+50% Z; d - 50% OPC+50% L

Isoparametric lines of the OPC and zeolite influence on the 2-days and 28-days strength of composite cements are shown on Fig. 3. The amount of GGBFS varied within 5...65 wt. %, limestone powder – 5 wt. % was added in all compositions. From this diagrams, the optimal balance between OPC and non-clinker constituents is 50 wt.% OPC, 25 wt.% GGBFS, 20.0 wt.% zeolitic tuff and 5 wt.% limestone powder to obtain CEM V/A 32.5 R, realizing the 2-day compressive strength 11.4 MPa and 28-day compressive strength of 38.5 MPa.
In order to increase the effectiveness of low-carbon composite cement, mechanical activation of CEM V/A 32.5 R (50 wt.% OPC, 27.0 wt.% GGBFS, 18.0 wt.% zeolite tuff and 5 wt.% limestone powder) in a vibration mill was performed. According to the particle size distribution of mechanically activated composite cement CEM V/A

(SSA=7210 cm^2/g) fractions Ø1, Ø5, Ø10 and Ø20 µm are respectively 8.05, 29.77, 43.73 and 63.24 %, and the grain size d_{10}, d_{50} and d_{90} corresponds to 2.05, 18.2 and 61.7 µm (Fig. 4, a). The maximum value of K_{isa} (8.72 $\mu m^{-1} \cdot$vol.%) of composite cement achieved for a fraction of 0.352 µm, and for a fraction of 5 µm this coefficient decreases in 2.9 times and with further particle size increasing is significantly reduced (Fig. 4, b).
Application of high dispersion zeolite-containing low-carbon composite cement CEM V/A (SSA=7210 cm^2/g) has a significant effect on the decrease of workability and acceleration of the structure formation of cement system. Superplasticizer PCE (1.0 %) was added to the composition of mixtures to obtain composite cements with improved properties.

a b

Fig. 3: Isoparametric lines of composite cement's compressive strength at the age of the 2 (a) and 28 days (b)

a b

Fig. 4: Particle size distribution (a) and coefficient of incremental surface activity K_{isa} (b) of mechanically activated low-carbon composite cement CEM V/A

Workability and the compressive strength development for the modified composite cements were determined on standard mortar with a w/c ratio of 0.50 according to EN 196-1. Bleeding of composite cement paste is 12.8 %. As can be seen from Fig. 5, a,

workability for composite cement without PCE is 183 mm, while the compressive strength after 2 and 28 days of hardening is 17.5 and 46.2 MPa respectively (Fig. 5, b). Composite cement corresponds to class 42.5 and type CEM V/A 42.5 according to EN 197-1. After 90 days of hardening, the compressive strength is 57.4 MPa. Workability increases to 310 mm, compressive strength increases in all terms of hardening with addition of 1 wt.% PCE to composite cement. The strength of the modified composite cement increases to 28.5, 72.1 and 80.5 MPa respectively after 2, 28 and 90 days of hardening due to the water-reducing effect.

Fig. 5: Influence of PCE on workability (a) and compressive strength (b) of low-carbon composite cement

For purpose of comparison, the X-ray diffraction lines of calcite at d/n=0.303; 0.249 nm, calcium hydroxide at d/n=0.490; 0.263 nm and ettringite at d/n=0.973; 0.561 nm were chosen to follow up the variation in their intensities in the paste of the quaternary components mixed with a water/cement ratio of 0.4 and cured for 28 days. The phase composition of hydration products is represented by ettringite (4.39 wt.%) атв small amount of portlandite (3.64 wt.%). Content of amorphous C-S-H phase is 53.9 wt.% (Fig. 6).

Fig. 6: X-ray diffraction lines of low-carbon composite cement CEM V/A 42.5 after 28 days of hardening

According to the SEM data, after 28 days of hydration, the crystalline structures of ettringite, calcium hydroaluminates, portlandite and calcium hydrosilicates form a dense structure of cement paste (Fig. 7, a). The dense structure of the hydrated solid phase is provided by AF_m- i AF_t- phases into gel-like C-S-H-phase (Fig. 7, b). The use of pozzolan additives with high pozzolanic activity promotes fuller binding of calcium hydroxide in calcium hydrosilicates and significantly affects the ultimate compressive strength, permeability and chemical durability of composite cements. Using zeolite tuff it is needed to highlight the ability to hydrolyze of the vitreous component, while the high intensity of this process is due to the growth of the pH due to the exchange ability of the zeolite mineral - clinoptilolite. The increased pH value and the transition to a solution of Na^+ ions create the necessary conditions for the alkaline activation of blast granulated slag as part of modified composite cement, which allows achieving the required early and standard strength.

a b

Fig. 7: SEM images of paste based on composite cement CEM V/A 42.5 after 28 days of hardening

Synergetic combination of ultrafine mineral additives and fillers in composite cement CEM V/A 42.5 ensures the formation of dense microstructure of paste and increase its strength. In addition to the environmental benefits generated by the use of high content of SCMs as substitute of cement, the obtained results reveal a significant long-term improvement in strength properties and durability performance of composite cements. Furthermore, the GGBFS and zeolitic tuff, as well the reduced $Ca(OH)_2$ content improve chemical resistance to aggressive water and soils. Decreased clinker factor ratio in CEM V/A 42.5 reduces the CO_2 emission in the cement production process in 2 times/ 1 ton of cement.
An increase the content of ultrafine active fractions in the SCMs provides an increase of active area of the phase separation, which leads to an improvement of the rheological effect of PCE on concrete mixtures. The addition of SCMs with high specific surface area (natural zeolite and limestone) into CEM V/A 42.5 allows obtaining homogeneous concrete mixtures with low parameters of segregation.

4. Conclusions

The rheological properties of the strength development of composite cement CEM V/A improve and its density increase due to the following factors: 1) the optimization of the particle size distribution of the constituents using the values of incremental coefficient of surface activity, 2) the effect of the hydraulic properties of the GBFS combined with the pozzolanic action of the zeolite, 3) the filling effect of the finely dispersed limestone powder, 4) the reduction in the clinker factor. Based on the obtained results, high quality composite cements can be produced which advantage is to lower the energy consumption and CO_2 emission and indicates a better sustainability.

References

[1] *The role of cement in the 2050 low carbon economy*, http://www.cembureau.eu

[2] Sroda B. *Potencial przemyslu cementowego w redukcji emisji CO_2*. Budownictwo, technologie, architektura. – 2017. – № 3/79. – P. 72-74

[3] Schnejder M. *Technology developments in the cement industry,* Cement International. – 2015. – № 1. – P. 2-12

[4] Ludwig H.-M. *Future cements and their properties,* Cement International. Verlag Bau + Technik GmbH, 2012. – N 4. – P. 81-89

[5] Yang K., Jung Y., Cho M., Tae S. *Effect of supplementary cementitious materials on reduction of CO_2 emissions from concrete,* Journal of Cleaner Production. – 2015. – 103. – P. 774-783

[6] Sanytsky, M., Kruts, T., Kropyvnytska, T., Rusyn, B. *Sustainable Green Engineered Composites Containing Ultrafine Supplementary Cementitious Materials,* ICCC 2015. - China, 1, P. 265

[7] Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R.D., *Supplementary cementitious materials,* Cement and Concrete Research 41 (2011) 12, P. 1244-1256

[8] Limbachiya M., Bostanci S.C, Kew H. *Suitability of BS EN 197-1 CEM II and CEM V cement for production of low carbon concrete*, Constr. and Build. Mat. – 2014. – 71. – P. 397-405

[9] Ahmadi, B., Shekarchi, M.: *Use of natural zeolite as supplementary cementitious material*. Cement & Concrete Composites , 2010, Vol. 32, P. 134-141

[10] Snellings, R., Mertens, G, Elsen, J. *Evaluation of the Pozzolanic Activity of Natural Zeolite Tuffs*. ICCC 2015. - China, 1, Beijing, China

[11] Chłądzyńsk S., Garbacik A.: *Właściwości cementów wieloskładnikowych CEM V z dużą ilością dodatków mineralnych.* Budownictwo, technologie, architektura, 2007, P. 60-64

[12] Giergiczny Z., Sokołowski M. *Cement z dodatkiem kamienia wapiennego CEM II/A,B-LL – właściwości i możliwości zastosowania w budownictwie,* Budown., Technolog., Architektura, 2008.- № 3.– P. 54-57

[13] Sanytsky M., Sobol Kh., Markiv T. *Modified composite cements*. – Lviv Polytechnic Publishing House. 2010 - 132 p

[14] Chiasvand E., Ramezanianpour A.A. *Effect of grinding metod and particle size distribution on long term properties of binary and ternary cements,* Constr. and Build. Mat 134 (2017) P.75-82

[15] Smrčková, E., Bačuvčík, M., Janotka, I. *Basic Characteristics of Green Cements of CEM V/A and V/B Kind*. Advanced Materials Research, 2014, Vol. 897, P. 196-199

[16] Muller M., Ludvig H-M., Ben Haha M., Zajac M. *Optimization of multi-component cements containing cement clinker, slag, fly ash, limestone.* Ibausil 2015, Germany, 1. – P. 449-456

[17] Dorazilová I., Bodnarová L., Hela R., Válek J. *Portland-limestone cement and portland-composite cement ("green cement") – properties and applicability for concrete production.* 18. ibausil. – Weimar, 2015. – P. 117-122

[18] Plank J. *Concrete Admixtures – Where Are We Now and What Can We Expect in the Future?* 19 Internationale Baustofftagung, 2015. Bauhaus-Universitat Weimar. Band 2. P. 11–17

Autors:

Dr.-Ing. Tetiana Kropyvnytska tkropyvnytska@ukr.net
PhD student. Hanna Ivashchyshyn aiwaszczyszyn@gmail.com
Dr.-Ing. Roman Kotiv rkotiv@ukr.net
Lviv Polytechnic National University
S. Bandera Str., 12
79013 Lviv, Ukraine

Svetlana V. Samchenko, Yury R. Krivoborodov

Properties of aluminate cement based on alumina-containing slag

1 Introduction

Aluminate cements are high quality binding materials. They have high speed of gain stability and high refractoriness. Usage aluminate cements provides fast hardening, resistance in corrosive mediums and high refractoriness to concretes and solutions. That is why they are widely used for making heat-resistant concretes and dry mixes [1-5].

Nowadays there is paid a lot of attention to factory waste comprising aluminium oxide because of their usage allows to make aluminate cements [6-9]. The using of recycled resources and wastes in production different types of building materials is the most important raw material base and it allows to reduce material consumption.

Resource-saving property for reducing emission CO_2 in cement industry is widely discussed in various international forums [10,11].

You can find significant saving primary resources and, finally, natural resources and reduce general environmental impact by wide using of recycled resources and wastes. But there are limited opportunities. This usage requires careful study of the possibility and practicability in production different types of materials.

Aluminate cements can be made both by full melting of raw flour followed by crystallization and by sintering technique [5,12,13].

Depending on the ratio of CaO and Al_2O_3 minerals $Ca_3Al_2O_6$, $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, $CaAl_2O_4$, $CaAl_4O_7$ and $CaAl_{12}O_{19}$ are formed in system CaO — Al_2O_3. Technical characteristics of aluminate cements are conditioned by minerals calcium monoaluminate ($CaAl_2O_4$) and calcium bialuminate ($CaAl_4O_7$) [5,14]. Making these minerals by melting with factory waste is actual and economical problem.

The purpose of the work was study the possibility and practicability of usage aluminiferous waste in the production of preassigned mineral composition aluminate cements and making resistant in corrosive mediums and high refractory concretes.

2. Materials and experimental procedure

Chemical characteristics of the initial components used at this work: aluminothermic slag (ATS), calcareous component, chalk, technical alumina and natural row component are shown in table 1. Calcareous component consists of chalk and lump lime.

Aluminothermic slag is formed during production of ferrovanadium by aluminothermic technique. By granulometric composition slag correspond fineness from 50 to 250 mm, which needs to fraction, but it is hard to do because of high hardness.

Table 1 - Chemical Analyses of Materials, in weight percent

Oxides	Material				
	ATS	Chalk	Calcareous component	Bauxite	Technical alumina
SiO_2	2.30	1.48	1.22	12.50	0.02
Al_2O_3	61.58	0.76	0.32	47.55	99.0
Fe_2O_3	2.03	0.12	0.25	25.46	0.01
CaO	16.31	53.47	65.78	1.26	0.20
MgO	4.43	0.19	1.48	2.04	0.02
LOI*	2.65	43.86	30.51	7.76	0.50

*Loss on ignition at 950°C.

X-ray analysis of the initial components have shown that bauxite comprises a finely divided mixture of boehmite, hydromica, hematite and kaolin, there is also the particles of quartz in probe.

Aluminothermic slag generally comprises calcium bialuminate, helenite and β-Al_2O_3 with a little bit of intruded calcium oxide ($CaAl_{12}O_{19}$). Technical alumina is predominantly β-Al_2O_3.

Calcareous component is calcium oxide, calcium carbonate and hydrocarbonate, that explains high loss values in calcination. It was identified by chemical analysis (table 1). Chalk is natural disperse material, having cryptocrystalline structure, and represent white color type of limestone. It almost consists of calcite and the smallest organic lime residue.

Stocks of different compositions were made from these materials and it was melted in plasma furnace. Efficiency of process was 50-80 kg/hour. Table 2 shows the compositions of stocks.

The obtaining melted aluminate clinkers passed in electronic plasma furnace with efficiency 50-80 kg/hour. The melts were merged into cast-iron tub, where they were exposed fast and slow cooling. After that clinkers were fractioned in jaw crusher and grinded up in ball mill. The composition of resulting cements was determined by chemical and X-ray analyzes. Degree of aluminate clinkers crystallization was identified by microscopic method of analysis.

Table 2 - The compositions of row stocks for melting

Containing of components, %	Calcium aluminate cement			
	CAC - 1	CAC - 2	CAC - 3	CAC - 4
Chalk	30	-	20	-
Calcareous component	-	45	-	20
Bauxite	70	-	-	-
Technical alumina	-	55	40	30
ATS	-	-	40	50

X-ray analysis was done with diffractometer with copper anticathode (Cu anode $\lambda K\alpha 1$ = 1.54056 Å; 40 mA and 40 kV). The acquisition range was from 5° to 60° 2θ in 0.02° 2θ steps with integration at the rate of 50 s per step. The identification of minerals was realized by using data base JCPDS. Thermogravimetric analysis was done at 10°C/min up to 1000 °C.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Reduction of CO_2 emission

CO_2 emission at obtaining CAC cements was identified by differential thermal analysis. The highest CO_2 emission happens on condition of usage natural mineral raw in composition of raw stock (CAC-1). The replacement of natural bauxite on technical alumina leads to reduction of CO_2 emission. The usage aluminothermic slag allows to reduce calcareous component containing on 10-20 % and leads to reduction emissions into the atmosphere. Table 3 shows the results of researches.

Table 3 - CO_2 emission from raw mixes CAC

Calcium aluminate cement	Temperature of full CO_2 emission, °C	CO_2 emission,%
CAC - 1	910	18.6
CAC - 2	880	14.0
CAC - 3	850	10.0
CAC - 4	850	7.6

3.2 Study of mineralogical composition CAC

Table 4 shows chemical composition of the resulting cements. Mineralogical composition of aluminate cements vastly depends on the ratio of CaO and Al_2O_3 in cements. And quality is also determined by containing SiO_2. The using of bauxite for making CAC leads to high containing SiO_2, and, of course, influences on the quality of cements.

Mineralogical composition CAC was determined by X-ray analysis (figure 1). CAC-1 is presented in large number of mineral gelenite ($Ca_2Al_2SiO_{19}$) and calcium monoaluminate, which are identified by interplanar distances d = 0.3513; 0.2849; 0.1758 nm and d = 0.3708; 0.2964; 0.2442 nm resp.

Table 4 - Chemical Analyses of calcium aluminate cement

Oxides	Calcium aluminate cement			
	CAC - 1	CAC - 2	CAC - 3	CAC - 4
SiO_2	12.16	1.69	2.53	2.01
Al_2O_3	54.70	61.28	64.48	65.69
Fe_2O_3	3.02	1.19	1.35	1.20
CaO	27.86	34.59	27.89	28.39
MgO	2.35	1.32	3.78	2.76

Figure 1. Diffraction spectrum of CAC-1

There are minerals calcium monoaluminate (d=0.4671; 0.2969; 0.2439; 0.2023 nm) and calcium bialuminate (d= 0.4439; 0.3450; 0.2023; 0.2599 nm) in other cements CAC-2, CAC-3 and CAC-4. The most amount of calcium monoaluminate is shown at CAC-2 sample (figure 2).

Figure 2. Comparison of CAC-2, CAC-3 and CAC-4 diffraction spectrum

There was found a difference in mineral composition under conditions fast and slow cooling aluminate melts. In case of fast cooling main phase was calcium bialuminate and high glass-like phase content. In other side, clear crystallization of all minerals calcium monoaluminate and calcium bialuminate, magnesia spinel was observed, and the main phase was calcium monoaluminate (Figure 3).

a b

Figure 3. Microstructure of CAC-4 clinkers. Slow cooling (a) and fast cooling (b) SEM images, zoom – x1500.

3.3 Physical-mechanical tests of cements

The characteristics of cements strength change in accordance with this mineralogical composition of aluminate clinkers.

Cements were prepared by grinding up in ball mill to dispersion, that is characterized specific surface (according to Blein) from 450 to 470 m^2/kg. Tests of cements were done according to EN 14647. Table 5 shows the determination results of setting time and characteristics of cements strength.

Table 5 - Strength characteristics of cements

Name of cement	Start of setting, min	Limit of compressive strength (MPa) at hardening				
		6 h	24 h	3d day	7th day	28th day
CAC - 1	200	18.1	41.0	43.8	46.3	44.6
CAC - 2	100	24.8	59.2	64.5	67.3	68.4
CAC - 3	130	21.4	49.7	57.9	68.8	77.3
CAC - 4	140	25.6	50.1	60.3	67.6	76.8

CAC-1 cement, that has helenite in its composition, is characterized comparably slow gain stability up to 7 days. In the following period of hardening recrystallization of plate calcium hydroaluminate to cube calcium hydroaluminate C_3AH_6 are being. As a result, strength of cement stone has reduced to 28th day (fig. 4a).

CAC-2 cement (the main mineral is $CaAl_2O_4$) is characterized fast gain stability at the first period of hardening and deceleration of gain stability speed at the period after 3 days.

CAC-3 and CAC-4 cements, that have $CaAl_2O_4$ and $CaAl_4O_7$ minerals in its compositions, are characterized fast gain stability at the early period of hardening and high strength at the following period of hardening (after 3 days). Specific for aluminate cements reducing strength for a long period of hardening do not observed in these cements. It may been explained that a lot $Al(OH)_3$ is formed at hydration of $CaAl_4O_7$ mineral, which blocks conversion of C_4AH_{13} to C_3AH_6 (fig 4b).

a b

Figure 4. Microstructure of cement stone CAC-1 (a) and CAC-4 (b)
Hardening for 28 days. SEM images, magnification - x2000

All cements, that are obtaining in fast cooling, are characterized less strength than cements made in condition of slow cooling, because of they have high glass-like phase content.

3.4 Tests of aluminate cements in concretes

It was used CAC-2 and CAC-4 cements for making heat-resistant concretes. Corundum was used as a filler; fraction was 1-2 mm and 5-10 mm. Concretes mixes were made at consumptions: cement - 400 kg/m^3, corundum – 2170 kg/m^3, water – 200 l/m^3. Concretes mixes had cone settlement at 4-6 cm. Table 6 shows the results of testing concretes.

Table 6 - Properties of concrete

Type of cement	Compressive strength, MPa, at different temperatures, ^oC				Density, kg/m3, after drying	Shrinkage after heating, %	Heat resistance. Heat change without appearance of cracks
	20	110	800	1200			
CAC-2	52	44	35	31	2660	0.23	30
CAC-4	48	43	37	35	2700	0.21	30

From this information, it could be understanding that high quality heat-resistant concrete is obtained from cement made by using of slag from aluminothermic production of ferroalloys. That concrete composition is characterized high residual strength (after heating) and high heat resistance.

CONCLUSIONS

The wastes of aluminothermic production of ferroalloys are valuable raw for obtaining aluminate cements. Using of aluminothermic slag at production of the aluminate cements decrease carbon dioxide emissions. Usage aluminothermic slag allow noticeably reduce consumption natural materials.
It provides obtaining cements, which has minerals $CaAl_2O_4$, and $CaAl_4O_7$ in its compositions and are characterized fast gain stability at the early period of hardening and high strength at the following period. It makes a conditions to obtain high quality cements.

Using of CAC based on the aluminothermic production of ferroalloys wastes allows to make concrete, that has high heat-resistant properties: strength on condition of normal hardening 40-50 MPa, residual strength after heating – 60% from initial, low shrinkage – 0.2-0.3%, heat resistance 30 cycles, refractoriness 1830 ^{o}C.

REFERENCES

[1] Alonso M.C., Vera-Agullo J., Guerreiro L., Flor-Laguna V., Sanchez M., Collares-Pereira M., Calcium aluminate based cement for concrete to be used as thermal energy storage in solar thermal electricity plants/ Cement and Concrete Research, vol. 82, pp. 74-86, 2016.

[2] Yulong Wang, Boquan Zhu, Xiangcheng Li, Pingan Chen, Effect of dispersants on the hydrate morphologies of spinel-containing calcium aluminate cement and on the properties of refractory castables/ Ceramics International, vol. 42, issue 1, part A, pp. 711-720, 2016.

[3] Wasim Khaliq, Hammad Anis Khan, High temperature material properties of calcium aluminate cement concrete/ Construction and Building Materials, volume 94, pp. 475-487, 2015.

[4] Heikal M., Radwan M.M., Al-Duaij O.K., Physico-mechanical characteristics and durability of calcium aluminate blended cement subject to different aggressive media/ Construction and Building Materials, vol. 78, pp. 379-385, 2015.

[5] Kouznetsova T.V., Talaber J. Aluminate cement. – Moscow. Strojizdat, 1988. - 272 p. ISBN 5-274-00217-X

[6] Arbi K., Palomo A., Fernández-Jiménez A., Alkali-activated blends of calcium aluminate cement and slag/diatomite/Ceramics International, vol. 39, issue 8, pp. 9237-9245, 2013.

[7] Mladenovič A., Mirtič B., Meden A., Serjun V.Z., Calcium aluminate rich secondary stainless steel slag as a supplementary cementitious material/ Construction and Building Materials, vol. 116, pp. 216-225, 2016.

[8] Ewais E.M.M., Khalil N.M., Amin M.S., Ahmed Y.M.Z., Barakat M.A., Utilization of aluminum sludge and aluminum slag (dross) for the manufacture of calcium aluminate cement/ Ceramics International, vol.35, issue 8, pp. 3381-3388, 2009.

[9] Heikal M., Morsy M.S., Radwan M.M., Electrical conductivity and phase composition of calcium aluminate cement containing air-cooled and water-cooled slag at 20, 40 and 60 °C/ Cement and Concrete Research, vol. 35, issue 7, pp. 1438-1446, 2005.

[10] Pöllmann H., Mineralogical Strategies to reduce CO_2 in the fabrication of alternative cements, 19. Internationale Baustofftagung, Weimar. Bundesrepublik Deutschland, 2015

[11] Burlov Y.A, Burlov I.Y., Krivoborodov Y.R. Synthesis of special cements using different waste, 13th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Madrid, Spain, pp. 59.1-59.4, 2011.

[12] Yongpan Tian, Xiaolin Pan, Haiyan Yu, Ganfeng Tu, Formation mechanism of calcium aluminate compounds based on high-temperature solid-state reaction/ Journal of Alloys and Compounds, vol. 670, pp. 96-104 2016.

[13] Di Zhang, Xiaolin Pan, Haiyan Yu, Yuchun Zhai, Mineral Transition of Calcium Aluminate Clinker during High-Temperature Sintering with Low-lime Dosage/ Journal of Materials Science & Technology, vol. 31, issue 12, pp. 1244-1250 2015.

[14] Klaus S.R., Neubauer J., Goetz-Neunhoeffer F., Hydration kinetics of CA_2 and CA – Investigations performed on a synthetic calcium aluminate cement/ Cement and Concrete Research, vol. 43, pp. 62-69, 2013.

Authors:

Svetlana V. Samchenko

D.Sc., professor
Moscow State University of Civil Engineering (National Research University),
26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russia
e-mail: samchenko@list.ru

Yury R. Krivoborodov

D.Sc., professor
Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
25480, Moscow, street of Heroes Panfilovtsev, 20
e-mail: ykriv@rambler.ru

Secheyko, P., Beddoe, R.E., Urbonas, L., Heinz, D.

Kalksteinreiche Bindemittelleime mit reduziertem Klinkeranteil - Einfluss der Packungsdichte von Korngemischen auf die Gefügebildung

Einleitung und Motivation

Die Zementklinkerproduktion ist einer der energieaufwendigsten Prozesse in der Industrie und trägt heutzutage mit über fünf Prozent zu den weltweiten CO_2-Emissionen bei. Es wäre daher ökologisch sinnvoll, die Umweltauswirkung der Betonindustrie zu verbessern, indem leistungsfähige Betone mit einem möglichst geringen Zementklinkeranteil eingesetzt werden könnten. Dies kann durch den Ersatz von Klinker durch mineralische Stoffe erreicht werden, die für ihre Aufbereitung weniger Energie benötigen und gleichzeitig in großen Mengen zur Verfügung stehen, wie zum Beispiel Kalkstein. Jedoch wird die Festigkeitsentwicklung des Betons nicht nur vom Verhältnis der Komponenten in solch einer kalksteinreichen Bindemittelmatrix beeinflusst, sondern auch von den Partikeleigenschaften des Korngemisches, wie Korngrößenverteilung und Kornform, Packungsdichte, sowie vom Wasserzementwert, siehe z.B. [1–3].

In der letzten Zeit wurden bereits von mehreren deutschen Forschungsgruppen praxisgerechte Betone mit einem hohen Kalksteingehalt entwickelt. Proske et al. [4] berichteten in ihrer Arbeit von Ökobetonen mit 289 kg/m^3 Kalksteinmehl (KSM) und 150 kg/m^3 Klinker (aus CEM I), die unterschiedlichen Expositionsklassen zugeordnet werden können. Im Rahmen eines anderen Forschungsprojektes unter Beteiligung mehrerer Universitäten [5] wurden aus lokal verfügbaren Stoffen CO_2-reduzierte „RedCarb“ Betone mit bis zu 380 kg/m^3 KSM und 110 kg/m^3 Portlandzement hergestellt, die die Festigkeitskriterien für Innen- und Außenbauteile erfüllen.

Allerdings überschreitet derzeit die Herstellung geeigneter Bindemittel auf Klinkerbasis mit über 50 M.-% Kalkstein die Grenzen der Technik und kann nur durch Kenntnis der physikalischen und chemischen Mechanismen erreicht werden, die die Entwicklung des festen Gefüges aus einem dicht gepackten Leim steuern. Dazu gehören die Wechselwirkungen zwischen Partikeloberflächen, gelösten Ionen und Fließmittelmolekülen, die die Dispersion der Partikel, Keimbildung und Kristallisationsvorgänge und vor allem die räumliche Verteilung der Hydratationsprodukte zwischen den Kalksteinpartikeln und damit die Entwicklung von Phasen und Festigkeit bestimmen.

Forschungsziel

Ziel dieser Forschungsarbeit ist es, die wissenschaftlichen Grundlagen für die zukünftige Herstellung von kalksteinreichen, klinkerarmen Bindemitteln (>50 M.-% Kalkstein) für Betone mit <100 kg/m^3 Klinker zu schaffen. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen die Entstehungsmechanismen des festen Gefüges aus einer Suspension von dicht gepackten Partikeln besser verstanden werden.

Versuchsdurchführung

Die schematische Vorgehensweise ist aus Abbildung 1 ersichtlich. Die Ausgangsstoffe (KSM, Portlandzementklinker, Quarzmehl, Aragonitpulver, Flugasche) werden durch Mahlen und Sichten in eine Reihe von Kornfraktionen unterteilt und anschließend mineralogisch charakterisiert. Den Klinker-Kornfraktionen wird zunächst die gleiche Menge von Calciumsulfat als Erstarrungsregler zugemischt. Die einzelnen KSM-Kornfraktionen werden dann in unterschiedlichen Anteilen so zusammengestellt, dass sich eine möglichst hohe Packungsdichte des Gemisches ergibt. Dabei werden die experimentell ermittelten Packungsdichten mit den rechnerischen Ergebnissen nach den Methoden von Schwanda [6] und de Larrard [7] verglichen. In dem nächsten Schritt werden die Kornfraktionen des KSM-Gemisches gezielt durch die CEM I-Kornfraktionen gleicher Größe zum Teil ersetzt, so dass die Packungsdichte möglichst hoch bleibt. Aus den dichten KSM/CEM I-Korngemischen werden unterschiedliche Leime hergestellt. Dabei entspricht der Wassergehalt dem Hohlraumvolumen zwischen den gepackten Partikeln. Die Art und Dosierung des Fließmittels werden variiert. Neben der Fließfähigkeit der frischen Leime wird der Verlauf der Hydratation im Detail untersucht (Zetapotential, chemische Zusammensetzung der Porenlösung, Hydratationswärme und die Bildung der Hydratationsprodukte). Festigkeiten und Porengrößenverteilungen werden nach längeren Hydratationszeiten bestimmt. Auch der Einfluss anderer mineralischen Stoffe als Substrat für die Keimbildung von Calciumsilikathydraten in dicht gepackten Bindemittelsystemen wird untersucht. Hierzu werden Leime mit dicht gepacktem Quarzmehl und Aragonit analog zu KSM hergestellt. Es ist zu erwarten, dass die Entwicklung des Gefüges auch vom Aluminiumgehalt im Bindemittel abhängt, da er die chemische Reaktivität des Kalksteins beeinflusst, siehe z.B. [8, 9]. Um dies zu untersuchen, werden die CEM I-Partikel teilweise durch Flugasche ersetzt.

„Baukasten“

Ausgangsstoffe:
- Kalksteinmehl (KSM)
- Portlandzementklinker (CEM I)
- Flugasche (FA)
- Quarzmehl (QM)
- Aragonitpulver

dichtgepacktes KSM-Korngemisch

- min. Hohlraumgehalt
- max. Packungsdichte

dichtgepackte KSM/CEM I-Leime mit geringem Klinkergehalt

Wird variiert:
- w/z-Wert
- Art und Dosierung des Fließmittels

KSM/CEM I/FA-Leime

- weitere Reduzierung des Klinkergehaltes
- chemische Umwandlung von Kalkstein
- Verdichtung durch puzzolanische Reaktion von FA

KSM/CEM I/FA/QM/Aragonit-Leime

Einfluss von mineralischen Zusätzen als Substrat für die C-S-H Keimbildung

Abb. 1: Substitution von KSM-Kornfraktionen durch CEM I, Flugasche, Quarzmehl und Aragonit (schematisch) und Wasserzugabe

Ausblick

Die experimentellen Ergebnisse sollen Zusammenhänge zwischen der granulometrischen und mineralogischen Zusammensetzung der Bindemittelmischung, der Porenlösung, der Adsorption von Ionen und Fließmittelmolekülen und dem Verlauf der Gefügeentwicklung (Phasen, Porosität und Festigkeit) und damit neue Erkenntnisse über die Rolle von Keimbildungsvorgängen und der Phasenbildung in dicht gepackten, klinkerarmen Bindemittelmischungen liefern.

Literatur

[1] Geisenhanslüke, C. (2008). *Einfluss der Granulometrie von Feinstoffen auf die Rheologie von Feinstoffleimen*. Dissertation. Universität Kassel.

[2] Müller, C. et al. (2014). Cements with a high limestone content – Durability and practicability. *Cement International*, 12, pp. 78–85.

[3] Palm, S. et al. (2016). Cements with a high limestone content – Mechanical properties, durability and ecological characteristics of the concrete. *Construction and Building Materials*, 119, pp. 308–318.

[4] Proske, T. et al. (2013). Eco-friendly concretes with reduced water and cement contents – Mix design principles and laboratory tests. *Cement and Concrete Research*, 51, pp. 38–46.

[5] Krauss, H.-W. et al. (2015). A new performance-based mix design concept for CO_2-reduced concrete by the use of local raw materials. In: *International Congress on the Chemistry of Cement*. Beijing.

[6] Schwanda, F. (1959). Der Hohlraumgehalt von Korngemischen. *Beton*, 9, pp. 12–17.

[7] de Larrard, F. (1999). *Concrete mixture proportioning: a scientific approach*. London: E. & F.N. Spon.

[8] Damidot, D. et al. (2011). Thermodynamics and cement science. *Cement and Concrete Research*, 41, pp. 679–695.

[9] Antoni, M. et al. (2012). Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cement and Concrete Research*, 42, pp. 1579–1589.

Ansprechpartner:

Polina Secheyko, M.Sc. polina.secheyko@tum.de
Dr. Robin Beddoe robin.beddoe@tum.de

cbm – Centrum Baustoffe und Materialprüfung
Technische Universität München
Baumbachstr. 7
81245 München

Usherov-Marshak A.

IBAUSIL – a mirror of progress in the chemistry and technology of building materials (through the example of reports of the Kharkov school of concrete science)

1. Introduction

Ukrainian scientific school of building materials science has taken active part in the international conference "IBAUSIL" proceedings since 1966. The main concept of 15 reports is the physico-chemical studies of binders and concretes hardening processes through calorimetry methods [1-15].
There is a center for calorimetric studies of binders and concretes operating at the University of Construction and Architecture (Kharkov). The center is equipped with a suite of methods for discriminative microcalorimetry, semi-and adiabatic and also scanning calorimetry [16-18]. The acquisition, processing, storage and use of calorimetric data are based on the fundamental laws and apparatus of heterogeneous reaction kinetics, surface phenomena in disperse systems [19, 20].
The brief reviews of the main reports that have been made at the "IBAUSIL" conferences are given below.

2. Thermokinetic analysis of the binders hardening processes

Thermokinetics is a section of heterogeneous macrokinetics, a single phenomenological theory of energy transformation and conversion rate. The subject of thermokinetics is the regularities of hydration reactions in temperature-time units of heat release rate and completeness. In accordance with the methodology of heterogeneous kinetics, the combination of simultaneous elementary exothermic events (adsorption, wetting, dissolution, diffusion, chemical reactions, crystallization, etc.) is characterized by kinetic dependences of the sigmoid type "conversion-time" – $\alpha = f(\tau)$ and $d\alpha/d\tau = f(\tau)$. Main periods of interaction - induction, accelerated and decelerated are outlined within these dependencies. It is known that the signatures α and $d\alpha/d\tau$ are proportional to the heat release parameters for hydration of binders – Q and $dQ/d\tau$.
The methodology of thermokinetic study [3] of the binders' hydration reactions stipulated the necessity of fulfilling the number of mandatory conditions:
• isolation of a binder and water samples in the cells of the calorimeter prior to the onset of hydration;
• ensuring homogeneity of the mixture of solid and liquid components during mixing;
• compensation and adjustment of measurement errors;
• device's high sensitivity in the process of measuring small values of thermal effects, etc.
An integral part of thermokinetic analysis is mathematical modeling and interpretation of calorimetric information using special (custom) software.
The developed methodology was applied to investigate the early stages of hardening of semi-aquatic gypsum, clinker minerals, conventional and special cements [4, 9, 11]. Impact of compositions, dispersability and other technology factors on the intensity and completeness of hydration interaction in relation to the binders' properties during

hardening and functioning (maturing или deterioration) was studied. High sensitivity of the microcalorimeter allowed to determine the physico-chemical parameters of hydration – the temperature coefficients and activation energy of monomineralic binders within the 20…90 ^{0}C range. The limits of formation and stability in time of hydrated phases such as ettringite being a part of expansive cement have been established, which is of high importance from a technological prospective. The role of the thermokinetic factor in the hardening of cements of various composition and purpose is quantified.
A significant contribution to the theory of concrete science is made by thermokinetic classification of binders and curing processes in terms of the speed and completeness of the transformation [2].

Function	Type		
	I	II	III
$d\alpha/d\tau$	min	h	day
$\alpha(\tau)$	min	h	day
$d\alpha/d\tau = f(\alpha)$	α_{max}=0,9	α_{max}=0,4-0,5	α_{max}=0,1

Fig. 1: Termokinetic classification of binders hardening processes

Information (Fig. 1) is a classification of classification of hardening processes of inorganic binders basing on speed and completeness of hydration.
The first type is typical for high-reactive, fast-hardening binders (CaO, C_3A). The maximum conversion rate - αmax = 0,8 ... 1,0, according to microcalorimetry data, appears at the very beginning. This is the reason why the compositions based on such has a low strength. Intensity of hardening of main types of binders - gypsum, cements, $3CaO{\cdot}SiO_2$ is divided into induction, accelerated and delayed periods. The maximum conversion rate occurs at αmax = 0,4...0,5. The low reactive capacity of binders – $CaO+SiO_2$, $2CaO{\cdot}SiO_2$ and others, rarely appears under normal conditions. In such cases autoclave curing intensifies hydrate formation.

Reactive capacity and binding properties resulting from spontaneous processes during hydration are described by the nature and form of thermokinetic dependencies. Achievement of functional goals of binders hardening in concrete, dry building mixes, etc. is associated with the choice of technological regimes basing on thermokinetic data.
Temperature and additives are used in the concrete technology to influence the hardening process. Their application causes the transition of established regularities of one type into another one depending on technological goals. The thermokinetics accurately records the indices of such transitions [6, 8, 10, 12].
The developed methodology of thermokinetic analysis is based on the principles of phenomenological macrokinetics and is extended to solving such scientific and applied problems as [19, 20]:

- obtaining physico-chemical information on the rate and completeness of heat release during hardening of binders and concretes;
- carrying out kinetic analysis and modeling of hydration reactions at different stages of hardening;
- forecast of heat release and determination heat generation (exotherm) contribution to the energy balance of hardening under isothermal and non-isothermal conditions;
- use of calorimetric data in information technologies of concrete.

3. Microstructure of the cement stone

The trends of modern concrete science are focused on understanding of cement stone microstructure with purpose of regulating the ratios of capillary and gel porosity volume in concretes of new-generation.
There are known difficulties in quantifying microporosity in the range between 1...100 nm destroying the structure of cement stone by methods of mercury intrusion, nitrogen adsorption, optical and electron microscopy.
The results of determining the parameters of the microstructure of cement stone by the method of thermoporometry leveraging low-temperature scanning calorimetry are discussed in reports [5, 14]. In order to implement the measurement technique, a classification of concrete structure based on the microstructure levels attributes, the size and shape of the pores, the nature of the interfacial interaction, etc., is carried out.
The thermoporemetry method is based on the apparatus of surface phenomena thermodynamics at the interphase boundary. The energy essence of crystallization temperature of water in the pores of cement stone is of particular importance when freezing. Its measurements for various binders made it possible to establish the patterns of microporosity formation and development, to confirm the validity of the kinetic changes of crystalline and amorphized hydration structures in connection with changes of the most important properties - strength, density, durability and permeability of concrete.
The dynamic microstructural index (M_i) is justified as an indicator of changes recorded by thermoporometry method from thermodynamic positions. It is a logarithm of the relative change of the objects of gel and capillary microporosity of the cement stone in time. Direct experiments where a computer processing of measurement results was applied proved the possibility of a quantitative evaluation of these relationships for conventional and high-functional, including defect-free concretes [14].
Data on the danger level of ice formation in the process of concrete freezing are given as an example of the technological expediency of thermoporometry (Fig. 2).

Type	I	II	III
Nature	I_m 120 60 0 –20 –40 T, °C	I_m 90 45 0 –20 –40 T, °C	I_m 50 25 0 –20 –40 T, °C
Danger level	High	Medium	Low

Fig. 2: Dangers of ice formation in the process of concrete freezing

4. Functional-kinetic monitoring of efficiency of the technological solutions

The evident progress in the technology of concrete is based on bringing the concrete science to a whole new level of its scientific content, the growth in number of components of cement, concrete and effective chemical and mineral additives. Progress stimulates informatization of the research and testing results while keeping to the fundamental principles of concrete science – self-regulation and continuity [6, 8, 10, 12].

Calorimetry and its methods are a source of obtaining expedient information about the speed and completeness of the hardening processes of cements and concretes while implementing additives of different functionality. The study [15] repots about an information system for the continuous monitoring of the additives effect on the hardening of cement systems. Compatibility of additives with cements in terms of kinetic parameters and criteria for the effectiveness of their influence was quantitatively evaluated. The basis of the information system development is thermokinetic schemes of the additives influence. Three main schemes are acceleration, deceleration and neutral, as well as 24 additional (combined) schemes of type "initial acceleration - deceleration" and others are applicable for any formulating solutions.

Examples of the application of functional-kinetic analysis in technologies of ready-mixed concrete placing (summer and winter), mass concrete, accelerated hardening of reinforced concrete products, and the like are given.

5. Conclusions

Development of calorimetry, its application for research and practical purposes is a promising and effective direction. This is confirmed by the facts of working-out and implementation of new standards in the USA, Europe and specific methods of calorimetry in the production of cement and concrete.

References

[1] Mtshedlow-Petrossian O., Kolesnischenko L., Uscherow-Marshak A. Elektrophysikalische methoden in der silikatechnologie, 1966.

[2] Mtshedlow-Petrossian O., Usherow-Marshak A. Regularities of heat evaluation during hardening of binders, 1985.

[3] Mtshedlow-Petrossian O., Uscherow-Marshak A. Thermokinetische Untersuchungen von Baustoffen: Methodik, Anwendung, Perspektiven, 1988, S.415 – 416.

[4] Mtshedlow-Petrossian O., Uscherow-Marshak A. Thermokinetik der Frühstadien der Hydratation von Quellzementen, 2-0079 – 2-0084, 1997.

[5] Usherow-Marshak A., Sopov V. Regularities of porous structure formation under the hardening of cement paste, 2-0553 – 2-0561, 1997.

[6] Usherow-Marshak A., Siniakin A., Sinaiko N., Pershina L. Thermokinetics of the cement and its minerals hydration in the presence of complex modifier, 1-0425 – 1-0432, 2000.

[7] Usherow-Marshak A., Sopov V., Zlatkovski O. Quantitative Model of Ice Formation in Cement Stone at Concrete Freezing, 2-0813 – 2-0820, 2000.

[8] Usherow-Marshak A., Koval S., Babaevskaya T. Concretes on the basic of Portland cement, modified by chemical admixtures, 2-0485 – 2-0490, 2003.

[9] Usherow-Marshak A., Sopov V., Pershina L., Litvin L., Martunenko V. Calorimetric studying of early hydration of calcium aluminates cements, 1-0511 – 1-0517, 2006.

[10] Usherow-Marshak A., Sopov V., Kardumian G., Kaprielov S. Influence of Organic-Mineral Admixtures on Early Hydration of Cements, 1-0653 – 1-0659, 2006.

[11] Uscherow-Marshak A., Sopov V. Die Alterung der Gipsbindemitten: thermokinetische und thermodynamische Aspekte, 1-0697 – 1-0701, 2009.

[12] Usherow-Marshak A., Sinaiko N., Lichopud A., Babaevskaya T. Principles of composition formation of complex admixtures for concrete, 2-0511 – 2-0515, 2009.

[13] Usherow-Marshak A., Kabus A. Estimation of efficiency of additives by methods of isothermal and semiadiabatic calorimetry, 1-0907 – 1-0913, 2012.

[14] Usherow-Marshak A., Sopov V. Dynamic microstructural index of concrete, 2-471 – 2-478, 2015.

[15] Usherow-Marshak A., Kabus A. Information system of continuous monitoring of the additions influence on cement system hardening, 2-527 – 2-533, 2015.

[16] Calvet E., Prat H. Microcalorimetrie. Application Masson, Paris, 1956.

[17] Hemminger W., Hohne G. Calorimetry. Fundaments and Practice. Verlag Chemic, 1984.

[18] Zielenkiewicz W., Pomiary efectow cieplnych. Metody i zastosowania. PAN, Warszawa, 2000. – 178 s.

[19] Usherov-Marshak A. Calorimetry cement and concrete. Fact, Kharkov, 2002 – 182 p.

[20] Usherov-Marshak A. Science of Concrete. Modern etudes. Rarities of Ukraine, 2016. – 135 p.

Author:

Prof. Dr. – Eng. Alexander Usherov-Marshak a.v.usherov@gmail.com

Kharkiv National University of Civil Engineering and Architecture

Sumska street, 40

61002 Kharkiv, Ukraine

Chepurna S. M., Plugin A. A., Borziak O. S.

STRUCTURE FORMATION OF THE CEMENT STONE IN THE PRESENCE OF FINE-GRAINED CALCITE

1. Introduction

Much attention is paid recently to the production of new composite cementing materials with improved physical and mechanical properties, a low energy capacity and ecologically friendly production processes that insure environmental protection. However, one of the approaches to the improvement of physical and mechanical properties of concretes is the filling of the matrix of cementing agent with mineral additives, i.e. highly dispersed mineral particles of a different origin and fraction composition. A decrease for cement in the concrete mixture and the partial replacement of it by the additives whose production requires a minimum energy results in a decrease of the general energy capacitance of the production of this composite material. The use of local mineral raw material as the additives provides a reduction of the cost price of the material and the use of production waste promotes the solution of the issues of environmental protection.

Carbonate rocks [1, 2] that have chemical affinity with the cement and their particle size similar to that of cement particles found a wide application in the field of construction, being used as mineral additives. It conditions the physical and chemical interaction with clinker minerals and facilitates the formation of crystallization contacts with new cement formations at microstructure levels [3, 4] improving thus concrete service properties. Use of the additives of a high dispersion degree contributes to the formation of a denser structure providing a decrease in the effective diffusion coefficient of aggressive ions. Bulk reserves of such carbonate rocks as chalk and a weak cementation of the particles with a high specific surface create opportunities for the use of milled chalk as a mineral additive for concrete mixtures and the concretes.

The chalk structure includes the organogenic calcite of 2 to 5 μm and less often 10 μm, calcite fragments and coccolith remnants of 2 to 5 μm and a small amount of β-quartz, chalcedony, and clay admixtures [5, 6]. In contrast to other carbonate rocks, chalk has specific properties. It is hydrophilic but its hygroscopicity is very low due to a low dispersion and small size of the active surface. The concrete structure defines the penetration rate of aggressive ions and the removal of corrosion products, i.e. the behavior of corrosion processes. Addition of the particles of hydrophobic chalk that nest in the pores to the mixture creates hydrophobic sections that prevent the penetration of water inside the mixtures.

The concrete corrosion resistance depends on the phase composition of cement stone because the solubility and reactivity of its individual phases differs considerably. The chalk surface in water dispersions has a surplus negative charge and a low negative value of the ζ-potential testifies to it. It is explained by the presence of amorphous silica on the surface of chalk particles [7]. Therefore, the interaction mechanism of chalk with clinker minerals and the products of their hydration differs considerably from the known mechanisms of interaction of other carbonate rocks. Chalk has an influence on the formation of the phase composition of calcium hydrosilicates. The main hydration products are low-basic hydrosilicates of a CSH (I) type and calcium hydrocarbosilicates that provide an increased strength and frost-resistance for the material.

2. Experimental program

The purpose of this research was to study the influence of the addition of highly dispersed calcite (chalk) on the structure formation of the cement stone and concrete.

2.1. Raw Materials

To study the interaction character of the added highly-dispersed chalk with the Portland cement minerals and the products of their hydration we prepared the specimens consisting of clinker minerals and highly-dispersed chalk of a different component ratio. The specimens of hydrated mixtures, in particular 1 – C_3A + C_3S+gypsum (0,5:9:0,5); 2 – C_3A + C_3S+gypsum+ chalk (1:7,5:0,5:1); 3 – C_3A + C_3S+gypsum+chalk (1:6,5:0,5:2); 4 – C_3A + gypsum +chalk +CaO (5:0,5:3:1,5); 5 – C_3A + C_3S+ chalk (0,7:5,3:4) were analyzed including Portland cement with the addition of highly-dispersed chalk with the ratio of 9:1, 8:2, 7:3, 6:4.The highly-dispersed chalk was added in the form of suspension.

2.2. Experimental Process

Influence of added highly-dispersed chalk on the phase composition and the structure of cement stone was studied using the electron-microscopic structure analysis. Cleavages of the specimens of cement stone were made to analyze them using the scanning electron microscope JSM-6390/6390LV (Japan). Electron microscopic images were obtained at a voltage of 15kV and the magnification of ×300, ×1000, ×2000 и ×3000.

3. Results and discussion

According to the data [8], the hydration of aluminum-containing clinker minerals of C_3A and C_4AF in the presence of calcium carbonate results in a change of the phase composition of new formations represented by calcium hydroaluminate $3CaO \times Al_2O_3 \times 6H_2O$ and the complex compound of calcium hydrocarbon aluminate (CHCA) $C_3A \times CaCO_3 \times 11H_2O$. The analysis of chemical reactions and the values of their free Gibbs energy ΔG showed that all hydration reactions of tricalcium aluminate C_3A are possible with the formation of crystalline hydrates of calcium hydrosulphoaluminates and hydrocarboaluminates of *AFm* and *AFt*-phases; a value of free Gibbs energy of ΔG reactions accounts for 1 mole of C_3A; its value for similar conditions defines a probability of given reactions; the interaction reactions of C_3A with calcium carbonate with the formation of *AFm* and *AFt*-phases are thermodynamically irreversible when reacting components are present. In addition, in the alkaline environment of cement mortar the amorphous silica that covers the surface of chalk particles [7] interacts with calcium hydroxide with the formation of low-basic calcium hydrosilicates.

The electron-microscopic images (Fig.1) show that the new formations of cement stones were shaped as the plates with irregular edges and flakes that are adsorbed by the layers on the surface of cement particles due to their weak crystallization. The plates and flakes are 2 to 3 nm thick, these form individual blocks and the structure that reminds that of the natural mineral or toremborite and it allows for the creation of the dense structure of cement stone.

The surface of chalk particles is covered with amorphous silica; therefore, the carbonate component of chalk should be released for the interaction with calcium aluminate. It means that the surface silica of chalk should interact with calcium hydroxide of the liquid phase of cement stone prior to the formation of calcium hydrocarboaluminate. The images show that the availability of highly-dispersed chalk results in the formation of low-basic calcium hydrosilicates, i.e. aster-like crystals providing thus conditions for the creation of concretes with high indices of water resistance and corrosion resistance.

Given electron-microscopic images of the cement stone confirmed that the structure of cement stone modified by 10% of highly-dispersed chalk is rather dense. The structure includes portlandite, ettringite and calcium hydrocarboaluminate of a $3CaO \times Al_2O_3 \times CaCO_3 \times 10H_2O$ или $CaO \times Al_2O_3 \times 3CaCO_3 \times 31H_2O$ type, Fig.1,a.

А *Б*

В *Г*

Fig. 1. Microstructure of the cement stone modified with highly-dispersed chalk
a – 10 %, b – 20 %, c – 30 %, d – 40 %, magnification of ×3000

The structure of specimens of the cement stone modified with 20% and 30% of highly-dispersed chalk is also rather dense, Fig.1, b, c. The structure of specimens of the cement stone with 40% of chalk is less dense.

The particle size of highly-dispersed chalk can be compared to that of the capillaries of cement stone therefore their addition contributes to the formation of a denser structure. An optimal package of matrix particles is formed at the microlevel in the layers between the structure formation elements; carbonate particles that are poorly soluble in water fill the interlayers between the cement particles and the fine filler particles increasing thus the concrete density and decreasing the concrete penetrability (Fig.2 and 3). The volume of capillary pores is usually not exceeding 40% therefore a total volume of the cementing agent can be increased at least by 40% due to the addition of highly–dispersed chalk to fill them.

An increase in the porosity of concrete structure containing 40% of chalk can be explained by the origination of unstable hydrates of a $4CaOAl_2O_3 \times 13H_2O$ (C_4AH_{13}) and $2CaOAl_2O_3 \times 6H_2O$ (C_2AH_6) type with calcium–oxygen ionic bonds that results in degraded strength indices.

Fig.2. An optimal package of matrix particles in the interlayers between the structure formation elements

Fig.3. The spatial –structure diagram of the arrangement of cement particles (C) and highly-dispersed chalk particles (DC)

The papers [9, 10] give the research data related to the influence of added highly-dispersed chalk on the physical and mechanical properties of concrete. The experiments showed that the addition of highly-dispersed chalk in the amount of 10% of the cement mass provides an increase in the compression strength of concrete by 3.5%, bending strength by 11.4%, water resistance by 20%, frost-resistance in water by 26% and in the *NaCl* solution by 28%.

The research done [11] showed that the addition of highly-dispersed chalk results in an increased concrete strength in corrosive environment. It was proved experimentally that the addition of 10 to 20% of highly-dispersed organogenic calcite, i.e. chalk results in a considerable increase of the corrosion resistance of concrete in corrosive environment, in particular by 18% in chloride solutions, by 32% in sulfate solutions and by 39% in magnesia solutions.

4. Conclusions

An efficiency of the additive is defined by the consolidation of the microstructure of cement stone due to the distribution of additive grains in the intergranular cement gaps and due to an increase in the dispersion of hydration products for which chalk particles serve as crystallization centers.

The research done showed that the presence of highly dispersed chalk in the composition of cement stone changes the phase composition of new hydrate formations.

The use of highly dispersed chalk results in a decreased content of free calcium hydroxide and in the binding of aluminate phase forming stable hydration products. It contributes to an increase in the corrosion resistance of cement stone when exposed to the action of corrosive solutions.

The experiments showed that 10 to 20% addition of highly dispersed chalk results in a decreased porosity and improved physical and mechanical properties of concrete in particular frost resistance and corrosion resistance in corrosive environment.

The concretes modified by the addition of highly-dispersed chalk are recommended for the structures exposed to the action of sea water, corrosive groundwater and industrial wastewater containing chlorides, sulfates and magnesium ions.

References

[1] Li Leo G., Albert K.H. Kwan. Adding limestone fines as cementitious paste replacement to improve tensile strength, stiffness and durability of concrete. Cement and Concrete Composites. (2015). №60. P. 17–24.

[2] W. Huang, H. Kazemi-Kamyab, W. Sun, K. Scrivener. Effect of cement substitution by limestone on the hydration and microstructural development of ultra-high performance concrete (UHPC). Cement and Concrete Composites. (2017). № 77. P. 86-101

[3] Voznesensky V.A. Optimization of multi-component additives structure to composites (Optimizatsiya sostava mnogokomponentnyih dobavok v kompozityi) Kyiv: Znaniye. (1981). 201 p.

[4] Tymashev V.V., Kolbasov V.M. The properties of cement with carbonate additives (Svoystva tsementa s karbonatnyimi dobavkami). Cement. (1981). № 10. P. 10–12.

[5] Bushynsky G.I. Litology of chalk deposits of Dniprovsko-Donetska cavity (Litologiya melovyih otlozheniy Dnepropetrovsko-Donetskoy vpadiny). Moskow. USSR Ac. of Sciences. (1954). –308 p.

[6] Shumenko S.I. Litology and rock forming organisms (coccolithophorides) upper cretaceous deposits of eastern Ukraine and Kursk Magnetic anomaly area. (Litologiya i porodoobrazuyuschie organizmyi (kokolitoforidyi) verhnemelovyie otlozheniya vostoka Ukrainyi i oblasti Kurskoy magnitnoy anomalii)/ Kharkiv: Kharkiv University (1971). 164 p.

[7] Gorkova I.M., Dushina N.A. The nature of chalk and chalky rock strength and deformation peculiarities (Priroda prochnosti i deformatsionnyie osobennosti mela i nekotoryie melopodobnyih porod). USSR Academy of Sciences. (1962). P. 53-60.

[8] Chepurnna S.M., Borziak O.S. Portland cement hydration with highly dispersed chalk additives presence (Hydration of Portland cement in the presence of a friable chalk additive). Collection of Scientific Works UkrSURT. (2018). Vol. 175. P. 110–117.

[9] Chepurna S.M., Zolotov M.S. Concrete frost resistance on the basis of a binder containing calcium carbonate (chalk) (Morozostoykost betona na osnove vyazhuschego komponenta, soderzhaschego karbonat kaltsiya (mel)). Kharkiv. Scientific Construction Collection. (2009). P. 66-70.

[10] Chepurna S.M., Zhydkova T.V., Chepurna M.Y. Concrete water resistance improvement by highly dispersed chalk additive (Increasing the waterproofness of concrete with the addition of fine chalk). Lutsk. Collection of Scientific Works «Modern Constructions Calculations Technologies and Methods». (2016). Vol. 5. P. 85–91.

[11] Chepurna S.M., Plugin A.A., Borziak O.S. Improvement of concrete corrosion resistance of transport constructions by adding highly dispersed calcite (Povyishenie korrozionnoy stoykosti betona transportnyih sooruzheniy dobavkoy vyisokodispersnogo kaltsita). Kharkiv: Scientific Construction Collection. (2018). № 1 (91). P. 292–298.

Autors:

Svitlana M. Chepurna s.chepurna0274@gmail.com
O.M. Beketov National University
of Urban Economy in Kharkiv
Marshal Bazhanov str. 17
61002 Kharkiv, Ukraine

Prof. Dr.Sc. Andriy A. Plugin aaplugin@gmail.com
Ukrainian State University of Railway Transport
Feuerbach sq. 7
61050 Kharkiv, Ukraine

PhD. Olga S. Borziak borziak.olga@gmail.com
Ukrainian State University of Railway Transport
Feuerbach sq. 7
61050 Kharkiv, Ukraine

Blended cement hydration assessment by thermogravimetric analysis and isothermal calorimetry

Nasser Chelouah[1], Meriem Meziani[1], Ouali Amiri[2], Nordine Leklou[2]

[1]Laboratoire de Génie de Construction et d'Architecture, Faculté de Technologie, Université de Bejaia, Algérie
[2]Université de Nantes, GeM, UMR - 6183 CNRS, IUT de Saint Nazaire, France

Abstract.

In the present study, the hydration of Portland cement pastes containing 5%, 10%, 15% and 20% tuff, limestone filler and granodiorite was investigated by thermogravimetric analysis coupled with differential scanning calorimetry and microcalorimetry isotherm. The monitoring of the hydration kinetics by thermogravimetric analysis made it possible to quantify the quantity of water combined with the cement (non-evaporable water) and the degree of hydration. By coupling this technique to the differential scanning calorimetry, it was also possible to measure the energy absorbed or released by the material during its decomposition. The results showed that the non-evaporable water content and the degree of hydration of the mixtures containing various mineral admixtures were relatively lower with respect to the reference mixture when as the content of mineral admixture increased. The effect of the evolution of the hydration process on the mechanical properties of mortars was also monitored. The relative variation of the compressive strength to that of the flexural strength was evaluated at 7, 28 and 90 days. Results showed that all the mixtures have a greater contribution in flexion than in compression.

1 Introduction

The constituents of Portland cement undergo a series of chemical and physical processes when mixed with water. The overall process is named as hydration yielding hydrated products. It is known that Portland cement is a multi-component system; therefore its hydration is a rather complex process consisting of a series of individual chemical reactions that take place both in parallel and successively. So, the explanation of its hydration is done, in general, by considering the individual hydrations of the major compounds and their interactions with each other and with other minor phases present in the cement. These considerations affect both the mechanism and the kinetics of hydration. Hydration of Portland cement is affected by a variety of factors such as the compound composition of the cement, the amount of gypsum, fineness, surface area and particle size distribution of the cement, mix composition and cure conditions, presence and amount of minerals and chemical admixtures.
The mechanism and kinetics of the hydration of mineral admixture incorporated cements is of great importance. Some of these materials are considered as inert substances and their effect on hydration is more of a physical nature, some others are of significant chemical reaction with the Portland cement phases. However, mineral admixtures modify the hydration process by both physical and chemical means which are sometimes very difficult to dissociate [1]. Furthermore, the level of the mineral admixtures effect on hydration may fluctuate noticeably, due to the differences in their chemical and mineralogical compositions and physical properties. Study of the

hydration process and products in concretes, and even in mortars, is complicated by the presence of the aggregate. But much more detailed information can be obtained from studies on pastes. The hydration of cement is commonly studied using cement pastes which are allowed to hydrate at room temperature.
Although the process of hydration is yet to be fully understood, several modern analytical equipment are being used for the investigation, like transmission electron microscope, scanning electron microscope, quantitative x-ray diffraction, thermogravimetric techniques, conduction calorimetry, and so on.
The progress of the hydration process may be followed by determining the amount of non-evaporable water, determined as the loss on ignition of samples in which free water has been removed first. This method is directly proportional to the degree of hydration and often used as a measure of the fraction of cement that had reacted. The overall kinetics of hydration may be also monitored on the basis of the amount of heat released in the course of hydration.
In this paper, we will restrict our analysis to the examination of the influence of substitution rate and the type of mineral admixture on the performances of the cement pastes and mortars at the hardened state by following the evolution of the hydration process (heat and Kinetics of hydration) and its effect on the mechanical properties of mortars.

2 Materials and mix design

The cement used in paste and mortar specimens was a commercially available CEM I 52.5 R according to NF EN 197-1 with a specific gravity of 3.14 and a fineness of 440 m^2/kg [2]. The tuff (T) used is received in bulk and then ground for 20 min until a fineness of 430 m^2/kg, its specific gravity is 2.66. Limestone (LF) contains 97.30% of $CaCO_3$. It is characterized by a fineness of 448 m^2/kg and a specific gravity of 2.71. The granodiorite (Gr) is received in bulk and then crushed and ground for 12 min until a fineness of 414 m^2/kg, its specific gravity is 2.54. XRD patterns and SEM image of the mineral admixtures were given in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** and **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**.
Blended cements were obtained by direct replacement of a proportion of Portland cement with tuff (T), granodiorite (Gr), or limestone filler (LF). The samples thus obtained were named according to the type and the rate of substitution of the cement by the mineral admixtures. For example, 5T, 5Gr and 5LF refer to cements containing 5% tuff (T), 5% granodiorite (G) and 5% limestone filler (LF), respectively.

Fig. 1. Caption of the XRD patterns of the mineral admixtures

Fig. 2. SEM image of the mineral admixtures

Cement pastes and normalized mortars were formulated with a partially replacing the cement weight with the corresponding percentage of mineral admixture.

Five substitution rates were adopted: 0, 5, 10, 15 and 20%. So, 13 mortars and 13 cement pastes were formulated and mixed according to NF EN 196-1 [3] with a mass ratio of water/binder of 0.35 for pastes and 0.5 for mortars. The content of water is kept constant for all formulations, which leads to changes in the rheological properties of the pastes and mortars. The choice of fixing the quantity of water and varying the rheological properties and not the contrary is based on the fact that the second case affects proportionally the initial porosity of the mixtures. This porosity, consequently, will directly influence the development of mechanical resistances.

3 Techniques of testing

3.1. Heat of hydration

The heat flux due to the hydration reactions of the cement pastes was measured at 20 °C using a multi-channel isothermal microcalorimeter of TAM Air type interfaced by TA instruments software. After mixing, two samples of each paste were immediately taken from the mixture, placed in bottle, weighed and placed in the microcalorimeter with the reference samples. The heat release of the samples characterizing the reaction rate of the binder was measured automatically in order to quantify the influence of the type of the mineral admixture on the hydration and reactivity of cement at early age in the mixtures.

3.2. Thermogravimetric analysis of hydration kinetics

When subjected to high temperatures, the hydration products of the cement decompose releasing water vapor and carbon dioxide. The monitoring and measurement of the different mass losses allowed us to quantify the proportion of water combined with the cement (non-evaporable water) and the degree of hydration. The apparatus used is a Mettler Toledo TGA / DSC 1 type, which measures

simultaneously the mass variations of the sample tested and the heat flux between the test sample and a reference crucible. Mass loss calculations and the integration of DTG and heat flux peaks were carried out by the post-processing software associated with the apparatus.
The amount of non-evaporable water and the degree of hydration of the cured cement pastes were determined at 7, 28 and 90 days. At each test age, the hardened pastes were further pulverized to assure that all run through the 80µm sieve and then immediately analyzed between room temperature and 1050 °C at a heating rate of 10 °C/min in a static air atmosphere.

3.3. Amount of non-evaporable water and degree of hydration

Since no drying is carried out, the sample contains both evaporable water and non-evaporable water at the time of the test. The DTG curves show that it is not possible to clearly differentiate the departure of each of the two types of water. It is therefore necessary to define, prior to the analysis of the results, a non-evaporable water evaporation-water boundary temperature. Two temperature values, 105 °C and 145 °C, were defined as the limit between the end of free water departure and the beginning of hydrate decomposition [4]. In view of the literature, we chose a border temperature of 105 °C.

The amount of non-evaporable water was calculated from the following equation [4]:

$$L_{dh} + L_{dx} + 0{,}41\ (L_{dc} - L_{dca}) \qquad (1)$$

W_n (%) : Amount of non-evaporable water
L_{dh} (%) : Weight loss between 105 and 400 °C due to the dehydration of the hydrates
L_{dx} (%) : Weight loss between 400 and 600°C due to the dehydroxylation of calcium hydroxide
L_{dc} (%) : Weight loss between 600 et 800°C due to the decarbonation of calcite
L_{dca} (%) : Weight loss between 600 et 800 °C/weight at 105 °C due to the decarbonatation of anhydrous samples (x% cement + y% mineral admixture).

It should be noted that the weight loss is due to both the decarbonation of calcium hydroxide which has been carbonated after the paste has been made, and the carbonation of the anhydrous material.
The degree of hydration is the percentage ratio between the chemically bound water of a given cement paste and that of a fully hydrated paste. The methodology for calculating the degree of hydration from a thermal analysis differs significantly from one researcher to another.
The degree of hydration α(t) of the cement can be calculated from the following equation [5]:

$$\alpha\ (\%) = \frac{W_n}{W_\infty} \times 100 \qquad (1)$$

W_∞: Water required for a complete hydration of anhydrous cement.

The amount of water required for a complete hydration of anhydrous cement was calculated using the method proposed by S.M. Monteagudo (2014) which is inspired by

that of Michaelis-Menten (equation (3)) [4]. The latter is commonly used to calculate the rate of a chemical reaction.

$$V = \frac{Vm \times S}{S + Km} \quad (2)$$

Where V is the reaction rate, Vm is the maximum speed, S is the initial substrate concentration, and Km is the Michaelis-Menten constant.

Applied to the case studied in this study, the equation would be as stated in equation (4).

$$Wn = \frac{W\infty \times t}{t + K} \quad (3)$$

t represents the curing time expressed in hours and K is a constant. To determine the parameters K and W∞ numerically, we have used the linearization of equation (4). It is a change of variables that transforms the initial equation into a linear equation, which can then be adjusted graphically or by linear regression. The linearization method adopted is that of Lineweaver - Burk. This method is considered one of the most accurate in determining the K and W∞ characteristics.

In this approach, the constants K and W∞ were determined by the representation of their inverses (Lineweaver - Burk representation), which is a straight line with the following equation:

$$\frac{1}{Wn} = \left(\frac{K}{W\infty} \times \frac{1}{t}\right) + \frac{1}{W\infty} \quad (4)$$

3.4. Flexural and compressive strength

The mortars were cast in 40 × 40 × 160 mm^3 metal molds. The mixtures were prepared according to the specifications of NF EN 196-1 [3]. After casting, the molds were stored in a humid chamber for 24 hours at 20 ± 1 °C and at a relative humidity of more than 90%. After 24 hours, the samples were demolded and then stored in the humid chamber. At the age of the test, the specimens were first broken in three-point bending flexural test. The half-prisms resulting from the rupture in flexural test were broken in compressive strength test. The data reported for each mortar represent the average values obtained from three flexural strength tests and six compressive strength tests.

3.5. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR) is a method that identifies chemical functions in a product. The wavelengths to which the sample absorbs are characteristic of the chemical groups present in the analyzed material. Infrared analysis measurements were carried out using an IRAFFINITY-1 apparatus between 400 and 4000 cm^{-1}, the scanning number used was 40 and the resolution was 4 cm^{-1}. The traced FTIR spectra were obtained by the KBr pellet technique. The sample of the paste was finely ground and sieved and then mixed with dried KBr, the mixture thus obtained was pressed so as to obtain a pellet as thin as possible so that it is transparent to infrared rays.

4 Results and discussions
4.1 Infrared Spectrometry

Figure 3 shows the IR spectra of hydrated mixtures containing 20% of mineral admixtures compared to the parent mixture. A presence of calcium hydroxide marked by the O–H vibration at 3640 cm^{-1}, but in the case of 20LF this band was loss. The vibration intensities at 3415 cm^{-1} and 1638 cm^{-1} indicates the formation of calcium silicate hydrates (C-S-H). A band at 1114 cm^{-1} attributed to the formation of ettringite; it should be noticed that in the case of 20LF, the IR spectrum showed a total absence of this band. A wide band located at about 970 cm^{-1} related to the presence of C-S-H. A triplet at 1455 cm^{-1}, 875 cm^{-1}, and 713 cm^{-1} characterizing the elongation vibrations of the C-O bond present in calcium carbonate ($CaCO_3$). These three bands were accompanied by harmonics at about 2980 cm^{-1}, 2875 cm^{-1}, 2517 cm^{-1} and 1797 cm^{-1}.

Fig. 3. Infrared spectrometry of the paste

4.2 Hydration heat by microcalorimetry

Table 1 shows that the heat flux at its maximum decreases with the increase of the mineral admixture amount in the binder. The time taken to reach the maximum peak decreases with the increase of the mineral admixture content, but in the case of the LF the appearance of the peak is delayed.

Table 1 shows also the measured values of the total hydration heat released over a period of 72 hours (exper hydr heat) and the hydration heat calculated for a pure cement (calc hydr heat).

The calculated heat of hydration was calculated according to the following expression:

$$Q_{\text{calc hydr heat}} = \frac{Q_{\text{exper hydr heat}}}{100 - \%\ \text{substitution}} \times 100 \qquad (5)$$

An increase in the amount of mineral admixture decreases the experimental hydration heat and reduces the total heat released. The experimental hydration heat of 213.39 J/g in the reference paste was reduced to 173.5 J/g, 176.04 J/g and 164.72 J/g for 20% replacement of 20% of cement by LF, Gr and T respectively. As the cement has been partially replaced by the mineral admixtures, this reduction can be attributed to the dilution effect. Indeed, an increase in the rate of mineral admixture is accompanied by a decrease in the cement content, and naturally less cement means less hydration products. This effect is also indicated by M. Tokyay (2016) [1].

If the mineral admixtures used did not have a significant effect on hydration, the heat released in samples containing 20% of mineral admixtures should be equal to half of 213.39 J/g; or 106.7 J/g. This result is fully agree with that of P. Dabic et al (2006)[6]. The limestone filler, which has been considered by several researchers as an inert material, is gradually accepted as contributing to the hydration process by the formation of hydrated calcium monocarboaluminates [7].

If the use of the mineral admixture did not contribute to the release of heat, the hydration heat calculated with pure cement would be 213.39 J/g, although some samples released higher heat. The increased contribution to heat release is particularly marked with the addition of 15-20% limestone filler and 20% granodiorite.

Table 1. Evaluation of the characteristics of the heat flux peak (q_{max}) and the total hydration heat of the different pastes.

	Intensity of hydration peak (mW/g)	Age of hydration peak (h)	Experimental hydration heat at 72h (J/g)	Calculated hydration heat at 72h (J/g)
100PC	4.92	7.76	213.39	213.39
5 T	4.59	7.76	186.60	196.42
10 T	4.62	7.67	185.42	206.02
15 T	4.49	7.53	180.94	212.87
20 T	4.38	7.61	164.72	205.90
5 LF	4.54	8.00	187.76	197.64
10 LF	4.53	8.04	185.25	205.83
15 LF	4.44	8.08	182.65	214.88
20 LF	4.41	8.01	173.50	216.88
5 Gr	4.60	7.78	189.66	199.64
10 Gr	4.59	7.82	186.59	207.32
15 Gr	4.52	7.65	180.97	212.91
20 Gr	4.54	7.38	176.04	220.05

4.3 Non-evaporable water content

Non-evaporable water content is plotted in figures 4–6. The curves have been progressively increased over time but remain below the parent mixture of Portland cement alone at all tests ages. The decrease in the amount of non-evaporable of mixtures containing mineral admixtures was recorded at its maximum for 20% replacement of cement. At 7 days of age, the decrease was 0%, 6.76% and 6.24% for mixtures of Tuff, granodiorite and limestone filler, respectively. However, this decrease increases at 28 and 90 days. It reached 6.39%, 7% and 9.74% at 28 days and 12.27%, 11.7% and 15.46% at 90 days respectively. The results obtained are probably due to the decrease in the quantity of the cement partially substituted by the mineral admixtures, dilution effect [8]. It should be noted that the 5LF mixture exhibited a higher amount of non-evaporable water than that of the parent mixture. Incorporation of 5% limestone filler into the cement matrix resulted in dispersion of the cement particles, thereby reducing the tendency to flocculation and exposing more cement surfaces to hydration. In addition, the dispersion effect leads to a more homogeneous distribution of the water in the cement paste and thus facilitates hydration. However, this effect can be avoided if the mineral admixture is high [9].

Fig. 4. Non–evaporable water content in the pastes containing tuff

Fig. 5. Non–evaporable water content in the pastes containing limestone filler

Fig. 6. Non–evaporable water content in the pastes containing granodiorite

4.4 Degree of hydration

The degrees of hydration of the pastes were monitored at 7, 28 and 90 days and presented in table 2. The degrees showed a gradual evolution over time. They were very high and exceed 100% in some mixtures at 90 days. This is a direct result of the number of experimental values considered and from the way of obtaining the interpolated curves. Since the last age for tests was 90 days, mixtures for which hydration has not been completed, hydration values above 100% were obtained because hydration proceeds more slowly and remains in progress. Mixtures containing different percentages of tuff appear to be the most comparable of the parent mixture in terms of degree of hydration.

Table 1. Degree of hydration of the pastes

	Degree of hydration (%)		
	7 days	28	90
100PC	85.15	95.78	104.02
5T	85.89	96.05	103.80
10T	91.31	94.68	104.00
15T	93.33	98.24	102.40
20T	85.15	96.76	100.05
5Gr	86.29	96.18	97.46
10Gr	81.49	94.63	96.57
15Gr	91.91	96.85	96.44
20Gr	85.42	95.91	98.81
5LF	81.43	94.61	100.94
10LF	87.21	96.46	99.53
15LF	86.10	96.12	98.53
20LF	89.98	97.29	99.15

4.5 Mechanical strength

In order to illustrate the similarities and differences between the flexural strength and the compressive strength, we compared the relative variation (relative to the reference mortar) of the compressive strength to that of the flexural strength. From figure 6 it can be noted that replacement of cement by the mineral admixture resulted in less compressive and flexural strength reduction at the early age (7 days); but at the latter ages of curing, replacement at 5% and 10% produced lower flexural strength improvement. In fact, at 7 and 28 days the tuff mortars line up on the bisector of the diagram. On the other hand, some points diverge from the bisector and present a greater contribution in flexural than in compressive strength namely limestone filler and granodiorite. At 90 days, all the mortars deviate from the bisector and present a greater contribution in flexural than in compressive strength. Similar results were found in the literature [10].

Fig. 6. Relationship between the relative compression and flexural strength of mortars

5 Conclusions

This paper presents the influence of the type and level of mineral admixture in the binder on the evolution of the hydration process and its effect on the mechanical properties. From the results obtained the following conclusions can be drawn:

The maximum peak of heat flux decreases when the amount of mineral admixture increases. And, the necessary time to reach the maximum peak decreases with the increase of the mineral admixture content, but in the case of the LF the appearance of the peak is delayed.
An increase in the amount of mineral admixture decreases the experimental hydration heat and reduces the total heat released.
The non-evaporable water content and the degree of hydration of the mixtures containing various mineral admixtures were relatively lower with respect to the reference mixture.
The relative variation of the compressive strength to that of the flexural strength showed that all the mixtures have a greater contribution in flexural than in compressive strength.

References

[1] M. Okyay, *Cement and concrete mineral* admixtures, CRC Press , 2016.

[2] NF EN 197-1 Ciment- Partie 1: Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, Comité européen de normalisation, Bruxelles, 2001.

[3] NF EN 196-1 Méthodes d'essais des ciments. partie 1: Détermination des résistances mécaniques, (2006).

[4] S.M. Monteagudo, A. Moragues, J.C. Gálvez, M.J. Casati, E. Reyes, The degree of hydration assessment of blended cement pastes by differential thermal and thermogravimetric analysis . Morphological evolution of the solid phases, Thermochim. Acta. **592** (2014) 37–51.

[5] I. Pane, W. Hansen, Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis, Cem. Concr. Res. **35** (2005) 1155–1164.

[6] P. Dabic, P. Krolo, A. Bubic, R. Krstulovic, Solidification and stabilization of waste zeolite in cement matrix, in: 16.Internationale Baustofftagung, 2006: pp. 483–490.

[7] R. Lewis, L. Sear, P. Wainwright, R. Ryle, *Cementitious additions*, in: J. Newman, B. Seng Choo (Eds.), Adv. Concr. Technol. Const. Mater., Butterwort, Great Britain, 2003: p. 281.

[8] P. Krolo, R. Krstulovic, D. Pero, A. Bubic, Hydration and leaching of the cement-zeolite composite, Ceram. - Silikaty. **49** (2005) 213–219.

[9] P. Lawrence, M. Cyr, E. Ringot, Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration, Cem. Concr. Res. **12** (2003) 1939–1947.

[10] C. Poon, L. Lam, S. Kou, Z. Lin, A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes, Constr. Build. Mater. **13** (1999) 427–432.

Garkavi, M., Fisher, H.-B., Abdrakhmanova, R., Artamonov, A., Kolodezhnaya, E., Khudovekova, E., Hripacheva, I., Abdrakhmanov, R., Nefedjev, A.

FUNCTIONAL FILLERS FOR COMPOSITE STRUCTURAL MATERIALS

Abstract

The physic-technical properties of composite materials are determined by content of fine dispersed functional mineral fillers. The aim of this study was to investigate the use of mechanochemical activation to determine properties of functional mineral fillers, in particular hydrophobic rate. Both mechanochemical activation of mineral fillers and injecting chemical modifying additive were conducted in the centrifugal impact mill and tested in composite materials. Water binding capacity and thermal stability of composite materials were measured at filler's content between 10 and 30 w%. The centrifugal impact were shown to lead to the increase of mineral filler content in the composite materials. This indicates that there is a possibility of obtaining fine dispersed functional mineral fillers in the centrifugal impact mill and suggests that it is possible to modify properties of mineral fillers with chemical modifying additive and mechanochemical activation.

1. Introduction

New structural materials have received much attention in recent years due to their specific properties, which offer important economic benefits. Composite materials with high content of micro fillers are obtained from polyvinylchloride (PVC) polymer and fine dispersed mineral filler. Mineral filler has many possible uses in the building industry and has also been investigated as a potential engineering material for composites. Efficiency of mineral fillers is substantially defined by their chemical composition, structure and a surface condition. However, it has been found that PVC with traditional content of mineral filler has insufficient physic-technical properties and characteristics. One way to develop the properties of composite materials is to incorporate fine dispersed functional mineral fillers. For example, Malygin et al. showed that PVC composites could be prepared with functional mineral fillers using centrifugal impact techniques and more recently, Avvakumov established the physic-technical properties of such composites. However, although the effect of the functional mineral fillers on the properties of composite materials was demonstrated over two years ago, little attention has been paid both to the selection of an appropriate the technological stage of receiving functional mineral filler and chemical modifying additive. The present article presents a set of criteria for selecting such technological stage and chemical modifying additive. On the basis of these criteria it then describes the preparation of a set of composite materials using PVC with mechanically activated fine dispersed functional mineral fillers. This combination of both mechanical activation of mineral fillers in centrifugal impact mill and specific properties of filler surface formed a novel composite materials in which the incorporation of fine dispersed functional mineral fillers in PVC matrix significantly increased physic-technical characteristics.

2. Theoretical part

The composites' properties depend on the intensity of interfacial interaction between a polymer matrix and a mineral filler. In the meantime, the filler surface condition defines nature of the specified interaction. It is widely accepted that the technology of milling influences on the surface of fine-dispersed mineral fillers. As a rule milling changes both particle sizes of fillers, and their physic-chemical properties. It is reasonable to assume that one of perspective ways for directional change properties of mineral fillers is their mechanochemical activation (MCA).

This may imply that MCA influences on physic-chemical composition of a filler surface due to mechanochemical interaction between solid particles and chemical modifying additives in a milling operation. Undoubtedly, mechanical activation affects the increase of solid matter reactivity. Additionally, mechanochemical activation consists in both simplicity of its realization, and availability of centrifugal impact mill.

Mechanical activation results in growth of solid matter reactivity in consequence of point and linear defects accumulation. According to Avvakumov et al. (2009), mechanical impact significantly affects both sorption properties of a solid surface and formation of metastable reactive frames. It can be assumed that the frames have the active sites of the radical nature. It is reasonable to suppose that defects appearance leads to change of surface geometry, which results in extensive fault fringe formation. Moreover, changes of regular frame influence both the places of fault fringes on a surface and significant spaces round these places. The evidence suggests that such changes of solid matters predetermine the possibility of applying liquid chemical modifying agents to facilitate grinding operation. Therefore, combination of centrifugal milling and mineral filler modifying allows to layer modifying agent solution at the maximum reactivity of the formed surface.

It is widely accepted that activation of a solid matter is conducted under impact of significant quantity of energy, commensurable with its crystal lattice energy. The most effective approach of power transmission in the process of mechanoactivation is shock action as it allows concentrating mechanical energy in certain fields of a treated piece of solid matter. According to Hripacheva et al (2013) impact centrifugal mill meets these conditions and provides high power intensity (more than 10^2 kJ/g) and high speed of shock wave allocation in grinding matter [2]. Application of liquid modifying agents at high-speed airflow in the milling cell (the linear speed is about 100 mps) results in aerosol formation.

Data obtained by Butjagin et al (2005) allows suggesting that in milling process, the "dose" of imparted mechanical energy reaches 10^2 kJ/g that converts it to nonequilibrium state [3]. There is a strong possibility that water-reducing additive inculcate to a surface of solid particles. This process is realized on the mechanism of molecular layering [4].

The molecular layering method can be applied to both compact and porous solid matters of any external shape, including fine powders and natural nanosized objects [4].

This method provides for the presence of certain functional groups on the surface of the material to be ground, which are able to react with the modifier, forming stable compounds.

This method provides formation of nanostructures on a surface of solid particles accurate within one monomolecular layer. Occurrence of nanostructures on a surface of particles allows both to stabilize their state, and attach necessary functional properties to a finished product - to a mineral filler.

3. Results and Discussion

Proceeding from the stated principles of surface modification, we develop energy-saving technology of formation chemical mineral fillers for various application in impact centrifugal mills. The wide assortment of liquid modifying agents is specially synthesized for chemical modifying of fillers' surface.

Rational fields of application surface-modified mineral powders are fillers of dry mixes, mineral grades of composite cements, fillers of polymers, etc.

One of the tasks, which is quite successfully solved on the basis of chemical modification, is the creation of oleophobic and hydrophobic surfaces, interest in which has been shown in recent years.

Using hydrophobic chemical additives based on polycarboxylates (Geomin) was obtained fine dispersed (d_{50} = 2 μm) mineral fillers, having excellent hydrophobic rate in comparison with the traditional fillers (table 1).

Table 1
Hydrophobic properties of carbonate microfillers

Modifying additive	Average wetting enthalpy, J/g	Hydrophobic rate
Control	0,27	-
Stearic acid	0,75	2,77
Geomin	2,03	7,52

Table 2 establishes differences in the degree of hydrophobic rate of mineral fillers naturally affect the properties of PVC-composites.

Table 2
Physic-technical properties of PVC-composites Water binding capacity Thermal stability

Modifying additive	Filler content, %	Breaking strength at stretching, MPa	Water binding capacity, %	Thermal stability, min	MFR, g/10min
Control	10	39,5	0,05	16	1,25
Stearic acid	20	43	0,12	18,5	1,25
Geomin	30	42	0,08	18	1,5

It can be observed that with almost the same characteristics of PVC composites, the incorporation of centrifugal-impacted hydrophobic mineral filler, allows to increase its content in the composite material. It should also be noted that application of molecular layering method can significantly reduce the consumption of liquid modifier: 0.5w% in comparison with 1w% of stearic acid.

Water binding capacity, %
99
98
97
96
95
94
93
stopping
plastering
checking filler
modified filler

a)

b)

c)

Fig. 1. Properties of gypsum dry mixes

Figure 1 shows the main physical and technical characteristics of dry mixtures based on gypsum binders. As can be seen, chemically modified mineral fillers significantly changes the technological and physical-mechanical properties of the studied mixtures. It can be assumed possibility to reduce the consumption of functional additives.

It is established that chemically modified mineral components in composite cements significantly change the structural characteristics of cement stone (table 3).

Table 3
The properties of cement stone from composite cements

Mineral filler	Filler content, %	Compressive strength, MPa	Water binding, w%
Control sample	0	60,0	3,4
Silica sand	10	67,5	2,8
Lime stone	12	64,0	3,1
Modified sand	10	63,3	1,2
Modified lime stone	12	62,7	1,11

Applying of modified fillers result in maintaining the strength indexes significantly (in two times) and decreasing water absorption of cement stone. It indicates the possibility to increase durability, frost resistance and resistance to aggressive media.

4. Conclusion

Prior work has documented the effectiveness of mechanoactivation process with centrifugal impact in improving quality of composite materials with fine dispersed functional mineral fillers; Avvakumov, for example, reports that mineral fillers produced with centrifugal impact mill increase the physic-technical properties of the composites. However, these studies have either been short-term studies or have not focused on receiving chemically modified functional micro fillers with specific properties. In this study we selected appropriate technological stage of receiving functional mineral filler and tested chemical modifying additive. We found that combination of centrifugal milling and mineral filler modifying allows to inculcate monomolecular layer of modifying agent solution at the maximum reactivity of the formed surface. These findings extend those of Butjagin, confirming that centrifugal impact leads to converting solid matter to non-equilibrium state and molecular layering of water-reducing additive on the surface of solid particles (Butjagin et al., 2005). In addition, the improvements noted in our study were related to liquid chemical modifiers, formation of nanostructures on the surface of mineral fillers, achieving specific properties of composite materials.

Literature references

[1] E.G. Avvakumov. Mechanical Methods for Activation of Processing Natural and Anthropogenic raw materials. - Novosibirsk: “Geo”Academic publishing house. 2009. – page 155.
[2] I.S. Hripacheva, M.S. Garkavi, A.V. Artamonova, K.M. Voronin, A.V. Artamonov. Cements of Impact Centrifugal Surfacing//Cement and its application. 2013. №4. Pages 106-109.
[3] P.Y. Butjagin. A.N. Streletsky. Kinetics and Energy Balance in Mechanochemical Transformations//Solid-state Physics. 2005. Volume 47. №5. Pages 830-836.
[4] A.A. Malygin. Nanotechnology of Molecular Layering //Russian Nanotechnology. 2007. Volume 2. № 3-4. Pages 87-100.

Prof. The Doctor of Technical Sciences (Eng.) Mihail S. Garkavi
Dr.-Eng. Andrey Artamonov
Dr.-Eng. Ekaterina Kolodezhnaya
Dr.-Eng Inna Hripacheva
Ural-Omega, PJSC,
Lenin street, 89/7
455037, Magnitogorsk, Russia
m.garkavi@mail.ru

Eng. Alexey Nefedjev,
Eng. Rigina Abdrakhmanova
Dr.- Eng. Robert Abdrakhmanov
Evrosintez, Ltd
Stepnaya, 1a
455000, Magnitogorsk, Russia
info@evrosintez.ru

Eng. Ekaterina Khudovekova
Synergo, LLC
Chapaev street, 15
455000, Magnitogorsk, Russia
info@sinergo.ru

Dr.-Ing. Hans-Bertram Fischer
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11 99421 Weimar
hans-bertram.fischer@uni-weimar.de

Derevianko V, Kondratieva N.

Nanomodification of mineral binders of the system CaO SO_3 H_2O

1. Introduction

The actuality of using gypsum binders is that their production is less energy consuming, and the hydration process is regulated within wide limits. In addition, their structure is single-phase, that greatly simplifies the technology of manufacturing products. These advantages encourage researchers to find attempts to obtain gypsum structure with the properties close to cement binders. One of the most effective ways to get gypsum with these properties is the study of hydration processes of gypsum binders in the presence of various additives. The use of nanotechnology in this area is particular interesting for researchers [1-3].

The hardening of gypsum binders occurs in the several stages, which are superimposed one on another and take place until the full transition of gypsum hemi-hydrate into dihydrate. Further increasing of strength occurs due to drying. In this case, gypsum dihydrate exude from the aqueous solution and the contacts between the crystalline aggregates strengthen [1].

It was calculated [4], that the size of the hydrated particles formed from the solution is 2.5 nm. If the particle forms on the surface of the solid phase, it equilibrium diameter is much smaller and is equal 1.25 nm.

The peculiarities of the formation of the crystallization centers of the $CaSO_4$ $2H_2O$ are that the process takes place under conditions where the degree of over-saturation of the solution changes rapidly [5, 6]. In the beginning, it reaches a significant value, then, at the end, it approaches to 1. Under high degree of super saturation, the growth of crystals takes place in the kinetic region with forming two-dimensional nucleus of crystal. As the super saturation decreases, the formation of two-dimensional nucleus of crystal becomes energetically unprofitable. The growth rate of crystals depends on diffusion of the dissolved substance.

The development of the structure formation during the crystallization of the dihydrate gypsum also occurs in the several stages. On the first one - the frame of the crystallization structure is formed and contacts between the crystals of the new phase appear. The second one is the growth of crystals. On the third stage gypsum structure are overgrown and emergence of stress appear [7]. The last of the hydration processes ends with the formation of structure with the corresponding properties.

In general, the process of structuring depends on the initial composition of the gypsum binder and additives that take part in the hydration process [8, 9, 10].

The purpose of this research work is to study the influence of surface-active substances and nano-additives on the process of hydration and the structure formation of gypsum binders.

In accordance with this objective, the research program involves the investigation of the structure of gypsum binder, formed with a minimal impact of other factors [11]. For this purpose, the method of counter-growing of crystals based on $CaCl_2$, Na_2SO_4 solutions was used. The second part of the study includes the growing of gypsum crystals in the presence of surface-active substance and nano-additives to investigate their effect on the structure and properties of hydrated binder.

2. Experimental program

By studying the shape of the crystals formed with $CaCl_2$ and Na_2SO_4 solution, it can be noted that crystals have the form of thin needles that form the spatial structure (Fig. 1).

$$CaCl_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2NaCl + CaSO_4$$

This structure consists of three layers. Lower layer has enough density; top layer is presented in the form of vertical crystals with a maximum height of 5 mm. The formation process depends on the concentration of the initial components and takes place in three stages; the speed of which effects the formed structure.

Fig. 1. *Growing calcium sulfate dihydrate monocrystals from the saturated solutions of $CaCl_2$ and Na_2SO_4*

The gypsums crystals that have been grown from saturated solutions of $CaCl_2$ and Na_2SO_4 without nanoadditives and plasticizer are uniform, thin and needle-shaped. The length of the crystals is up to 5 mm. It is very well seen that the growth of crystals occurs along the face (010) with energy 240 ± 80 мJ/m^2

Fig. 2. *Photos of gypsum crystals grown in the medium water and solutions Na_2SO_4 and $CaCl_2$, without additive*

According to the experiment plan, to compare the effects of surfactants, crystals were grown in the presence of plasticizers: Sika Visco Grete, Glenium ACE 430, Master Air 81 AIR, X– SEED 100 [12-15].

Crystals, which have been grown with adding the plasticizer Sika, have columnar hexagonal structure, the length of the crystals is from 0.7 to 1.5 cm, and the thickness and width are 1 - 1.5 mm (Fig. 3a). Growth of layers can been seen on the photos of the microstructure (Fig. 3b). In addition, it can be observed how the voids between layers is compacted in the crystal. During the growth of the crystals, it was possible to observe that the growth of crystals began from the one point, possibly due to changes the surface tension. All the crystals grew in druses. These crystals are more strengthen than the crystals with other plasticizers.

.

a b

Fig. 3. *Photos of gypsum crystals grown in the medium water and solutions Na_2SO_4 and $CaCl_2$ with superplasticizer Sika*

The length of the crystals grown with the addition of the superplasticizer ACE 430 is from 5 to 10 mm, the shape is columnar and hexagonal. The internal structure is dense. Many crystals have form of swallowtail (Fig. 4).

The crystals grown with the addition of plasticizer Seed have columnar hexagonal shape, length is 5 - 6 mm, width is 0.5 - 0.8 mm, thickness 0.1 - 0.2 mm. The photos of the microstructure clearly show the layers of crystal growth. All layers have hexagonal shape; the layers grow in width and along the length of the crystal.

The studies have shown that the adding of plasticizers increases the length of crystals to 5 times. The best results were observed with plasticizers Sika and ACE 430. The ratio of additives to the initial components also have effect on the shape of crystals.

X-ray structural analysis of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ with additives showed that the application molecules do not enter the chemical interaction. There is a difference between the intensities of gypsum main peaks that demonstrates the

changes of hydration process conditions. This is confirmed by the research [13, 14].

The intensity of the binder's hydration process effects the shape and size of the crystals of calcium sulfate dihydrate and depends on the surface energy of the face (Fig. 2, 3, 4). Therefore, without additives, the development proceeds along the face (010) with surface energy of 240 ± 80 мJ/m^2 (Fig. 2).

x45 500μm

Fig. 4. *Photos of gypsum crystals grown in the medium water and solutions Na_2SO_4 and $CaCl_2$ with superplasticizer ACE 430*

The mechanism of hydration with adding additives depends of their concentration in the solution and changing the surface energy. This is also indicated by thermodynamic curves in the works [14, 15].

On comparing the structures of formed calcium sulfate dihydrate in the presence and without additives, it can be noted that first ones have needle or columnar structure different lengths and thicknesses of crystals. Due to the changing in surface energy, the density of packaging varies.

The crystals grown with Taurit [14] and plasticizer have the length of up to 10-15 mm and the diameter of up to 2 mm (Fig. 5). The main form is dendritic. By decreasing the quantity of Taurit in solution, the crystals are slightly thinner and smaller (Fig. 5b).

a *b*

Fig. 5. *Photos of gypsum crystals grown in the medium water and solutions Na_2SO_4 and $CaCl_2$ with superplasticizer Sika and additive Taurit*

Analysis of the microstructure showed that the growth layers are located chaotically, but the direction of growth is well traced. There are also crystals on which these lenticular growths have already been ordered and compacted (Fig.6).

Fig. 6. *Photos of microstructure gypsum crystals grown in the medium water and solutions Na_2SO_4 and $CaCl_2$ with superplasticizer Sika and additive Taurit*

The electrical conductivity of suspension of calcium sulphate hemihydrate during hydration process was measured with the help of a MULTI 9420 Conductivity Meter at room temperature (21 ± 2°C). The gypsum suspension was prepared by adding 50 ml of distilled water to 2.5 gm of β-calcium sulphate hemihydrate. The additive Taurit was added to distilled water. After stirring period of 15 s the measurements were taken with time interval 1 min. At the end of each experiment, the conductivity cell was carefully washed with distilled water. The three different stages, observed in Fig. 7, correspond to the hemihydrate dissolution, the gypsum nucleation and the gypsum growth.

Fig. 7 Variation of electrical conductivity as a function of time (min) during hydration of hemihydrate gypsum: without additives, with additive Taurit, with superplasticizer Sika, mS/cm

The study of the electrical conductivity of hydrating solutions of $CaSO_4$ $0,5H_2O$ showed differences in the first and second times of hydration process. After distributing the particles of calcium sulphate hemihydrate in the solution, the maximum value of conductivity is reached. It is practically unchanged for a certain period. During this period, dissolution of hemihydrate gypsum is occurred. After a stable period, decreasing of electrical conductivity begins, which, apparently, is due to the formation of a dihydrate gypsum. The third period demonstrates a practically stable minimum value of electric conductivity, associated with the end of the hydration process and the formation of a dihydrate gypsum. The obtained curves demonstrate that after the addition of Taurit the first and second periods are changed. The time of the second period is increased. It means that conditions for complete hydration of hemihydrate are creating. When Taurit with nanoscale content is introduced, the strength of gypsum samples is increased by 1.5 times [13, 14].

The structure of grown crystals of calcium sulfate dihydrate in the presence of superplasticizers and nanoadditives is more dense, which apparently effects the strength [15, 16].

The study showed that the following factors have influence on the structure formation: the constant change of the solution's concentration, as a result is changing of the rate of crystallization, the shape and size of the crystals; the type and concentration of nano-additives. At the initial ratio of $CaCl_2$ and Na_2SO_4 2:1 spatial structure is formed, and the growth rate along the face (010) and (111) is significantly different. Reducing the concentration to 1: 1 causes the growth of crystals along the face (010).

The adding additives to the hydration system with superplasticizer increases the thickness and density of layer and crystals' sizes is larger. This indicates that the superplasticizer changes the surface energy and, accordingly, the growth of crystals changes.

The addition of carbon nanotubes forms compact structure (Fig. 8). One can assume that in the first stage the balance of systems is disturbed. Since dihydrate crystals are bound by weak Van der Waals forces of molecular inoculation, Ca_2 is attracted to CNT (carbon nanotubes) (since they have increased adhesion properties).

Fig. 8. Microstructure of gypsum without the additions of CNT

After the completion of hydration process, the recrystallization of the primary gypsum takes place. Ca^{2+} on the surface of CNT, attracts SO_4^{2-} and H^+, OH^-. During this period at the expense of covalent bonds, crystals of gypsum are surrounding CNT. Crystallization of gypsum is observed on the surface of CNT. Due to the interaction of Ca ions with BNT (judging by the energy of interaction) the dense growth of crystals are observed. The structure has less imperfection (Fig. 8)

Conclusions

According to the microphotography it is possible to say that the adding of CNT allows to form a long microcrystalline structure with dense attachment of gypsum crystals to the surface of the CNT. "Formation of the volume", therefore, increases strength, water resistance (due to reduced porosity).

Near the surface of the CNT, the calcium sulphate solution will be saturated, and with increasing distances, the concentration of calcium will be the smallest, so the CNT have influence on the speed. In addition, the supersaturated solution crystallizes faster than undersaturated solution and CNT can act as crystallization centers. Then the growth of crystals takes place on surface of CNT, and their structure will be determined by the structure of crystals near the CNT. In the case that the structure near the BNT will be denser, then the hardness of the binding will be greater.

Because of this, we can assume that if the growth of crystals will go from the CNT, then the consequence of this may be long columnar structure. Another important property of the CNT, which determines the possibility of their use in new technologies, is related to their high surface energy. Since CNT is a

superficial structure, its mass depends on its layers. CNT has an abnormal high specific surface (up to 2600 m^2/g), which, in turn, determines the features of their electrochemical, sorption characteristics. Another promising direction, the use of sorption properties of CNT, is based on the established experimental dependence of electronic characteristics of nanotubes on the variety and the number of molecules adsorbed on its surface.

Increasing the strength characteristics of the material because of the introduction of CNT can be achieved if the surface of the nanotube is associated with the molecules of the matrix chemical interaction, the characteristic energy of which is in many times greater than the responsible value of the energy of the Van der Waals interaction. Thus, the problem of increasing the strength properties of composite materials by adding CNT reduces to the chemical problem of the bonding of the surface of CNT with polymer molecules to provide the maximum effective chemical interaction between them. This can be achieved by the functionalization of the surface of the CNT.

References

1. A.V. Ferronskaya. *Gypsum Materials and Products*. (Manufacture and Usage). Reference book. Publishing house ACB, Moscow, 2004. 488 p.
2. Zhou Ping-ping. *Influence of synthetic polymers on the mechanical properties of hardened b-calcium sulfate hemihydrate plasters* / Ping-ping Zhou, Hua-chun Wu, Yong-mei Xia // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2016. – Vol. 33.–C. 355 – 361
3. Mridul Garg, Aakanksha Pundir, Randhir Singh. *Modifications in water resistance and engineering properties of b-calcium sulphate hemihydrate plaster-superplasticizer blends Materials and Structure*s (2016) 49:3253 – 3263
4. Granovskiy I. G. Structure formation in the mineral binder systems. Kyev, 1984. – 300 p.
5. *The influence of nanoparticles on the processes of gypsum* hydration. Derevianko V., Tchymak A., Vaganov V. Building materials. – M.: 2014, 7. C.22-24. (in Russian)
6. Mishra R.K., Flatt R.J., Heinz H. *Molecular understanding of directional surface and interface tensions of gypsum and calcium sulfate hemihydrate*. Proceedings of the XIII ICCC International Congress on the Chemistry of Cement. Madrid, Spain, 3-8 July, 2011.
7. M. Sanytsky; O. Pozniak; R. Soltysik, *Peculiarities of modified calcium sulphate binders hydration*, 1. Weimarer Gipstagung Weimar Gypsum Conference. Bauhaus–Universitat Weimar (2011) 135 - 141
8. *Carlos M. Pina Nanoscale dissolution and growth on anhydrite cleavage faces Geochimica et Cosmochimica Acta 73 (2009) 7034 – 7044*
9. *The influences of gypsum water-proofing additive on gypsum crystal growth* /Jianquan Li, Guozhong Li, Yanzhen Yu // Materials Letters. – 2007. – Vol.61. – №. 3. P. 872 - 876

10. *Crystal growth and classical nucleation theory.* Michael C. Weinberg, W. Howard Poisl, Laszlo Granasy C. R. Chimie 5 (2002) 765 – 771
11. The influence of modifiers on the gypsum binders hydration/ M.A. Sanytsky, H.-B. Fischer, R.A. Soltysik S.W. Korolko // Internationale Baustofftagung 15. Ibausil, Weimar 2003. Tagungsband 1, S. 0211-0219
12. Ustinova Yu.V., Sivkov S.P., Aleksashin V.M. Study of Crystallization of Calcium Sulfate Dihydrate That Has Polymer Additives. Vestnik MGSU [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2012, no. 7, pp. 130 - 135.
13. *Effect of nanoparticles on the structure formation of gypsum binders*/ Kondratieva N// 19. Internationale Baustofftagung 16 – 18. September 2015 Weimar Bundesrepublik Deutschland TAGUNGSBERICHT – BAND 2, p. 661-668
14. Kondratieva N, Barre M, Goutenoire F, Sanytsky M. *Study of modified gypsum binder*. Construction and Building Materials 149 (2017) 535 – 542
15. *Investigation of nanomodified hemihydrate calcium sulfate hydration processes*. Derevianko V., Kondratieva N., Sanitskiy N., Hryshko H. // Meridian ingineresc: № 4, 2016, - Published by technical university of Moldova, - C. 37 - 41.
16. *The influence of nanoparticles on the processes of gypsum hydratation*/ Derevianko V., Tchymak A., Vaganov V. // Building materials. – M.: 2014, 7. C.22-24.

S.M. Logvinkov, G.N. Shabanova, V.N. Shumejko

Hydration with concomitant ammonia emission in system Portland cement – $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ weak solutions

Introduction

Contemporary material handling technology permits utilization of many types of waste from various industries. This stimulates development of building materials, but at the same time causes certain problems. Additional process steps become necessary to adapt new raw components to traditional manufacturing processes, as well as to limit health and environment hazard risks due to harmful substances eventually present in wastes or forming in building material manufacturing processes.

Recently specialists in many countries have emphasized high ammonia content in air samples from apartment and industrial buildings made of precast concrete [1-4]. Toxic action of ammonia takes place not only in high air content, for instance, under emergencies at chemical plants, but its chronic ingress in minor dosage to human body causes serious health disorders [5, 6]. The latter circumstance substantiates the necessity of research in determination of ammonia emission sources from concrete and ways of its neutralization. Mostly researchers agree that ammonia evolves from Portland cement based mortars and concretes, which was analyzed in detail in works [2-4, 7, 8]. At the same time discussions take place as to how nitrogen-containing components get to Portland cement and in form of which compounds they are present there. We suppose that most trustworthy hypothesis provides for eventual synthesis of iron nitrides under certain burning conditions in manufacture of Portland cement clinker [2].

Authors of [2] assume that brownmillerite ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$) decomposes under reductive burning conditions of Portland cement clinker with wustite (FeO) being formed in products which may subsequently interact with nitrogen and form iron nitrides of various stoichiometry (Fe_2N, Fe_4N, Fe_8N). Assumption of brownmillerite decomposition is not substantiated in [2], and this is unnecessary, as permanent presence of about 5 wt. % FeO in Fe_2O_3 heating due to wustite oxygen stoichiometry is widely known [9]. Therefore, wustite presence in reaction mixture under Portland cement clinker burning does not demand any additional substantiation. Nevertheless, authors of [2] do not specify initial thermodynamic data and method of Gibbs energy alteration (ΔG) calculation in iron nitrides synthesis reaction. Accordingly, it is impossible to check correctness of calculation results which reach only 1273 K and are unable to adequately simulate Portland cement clinker burning temperature and parameters. Moreover, in [2] ΔG calculation results for Fe_2N synthesis reaction show thermodynamic probability bf its running only below 473 K, whereas in model experiments its formation was observed and it was X-ray identified by diffraction maxima: d = 0,336; 0,241; 0,219 and 0,163 nm. As regards Fe_8N synthesis, calculation results and experimental data also mismatch: thermodynamic probability of Fe_2N synthesis is characteristic for the total calculation temperature range, whereas it was not found in model experiment products.

In work [8] the results of thermodynamic calculation [2] were approximated to temperature range 1273 – 1773 K for reactions:

$$8FeO + 2C + 4CO + N_2 = 2Fe_4N + 6CO_2, \quad (1)$$
$$16FeO + 4C + 8CO + N_2 = 2Fe_8N + 12CO_2. \quad (2)$$

The results of approximation show that the reaction may run at above 1302 K ($\Delta G_{1302\ K}$ = 0), whereas reaction (2) is more thermodynamically favorable and may run toward Fe_8N synthesis within the whole temperature range under study ($\Delta G_{1273\ K}$ = -98,8 kJ/mole, $\Delta G_{1773\ K}$ = -418,8 kJ/mole). This is one more confirmation of iron nitrides synthesis in portland cement clinker (typical maximum burning temperatures 1673 – 723 K), when burning zone contains reductive gas medium or a carbonaceous component. Such situation is wholly realistic not only due to accidental burning procedure violations, but also due to widely used practice of carbon-containing waste burning (sewage sludge, textile waste, rubber from used tires, etc.) at cement plants in order to reduce fuel cost.

In publication [8] it is proposed to apply $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ additives in small quantities to initiate iron nitrides hydrolysis, which would cause active ammonia emission immediately after portland cement mixing with water begins. Reactions are similar for all nitrides, for instance, Fe_4N:

$$16Fe_4N + 9Ca(NO_3)_2 + 190H_2O = 64Fe(OH)_3 + 9Ca(OH)_2 + 34NH_4OH. \quad (3)$$

It was shown [8] that air oxygen may be involved in hydrolysis which is dissolved in mixing water, adsorbed at the surface of cement particles and confined in their pores. In this case more ammonia will be evolved:

$$20Fe_4N + 9Ca(NO_3)_2 + 9O_2 + 224H_2O = 80Fe(OH)_3 + 9Ca(OH)_2 + 38NH_4OH. \quad (4)$$

Additive-initiated ammonia emission at the beginning of hydration must ensure as small as possible ammonia content in unreacted iron nitrides in cured cement rock, which. As authors of [8] suppose, this will substantially reduce health and environment risks. At the same time $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ additives will affect the mechanism of cement rock hydration curing. These circumstances served as basis for our research. Its purpose was to determine and generalize the peculiarities of Portland cement hydration with low-content $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ aqueous solutions, as well to introduce these peculiarities in formation of crystal hydrate phases, microstructure and physical mechanical properties of cement rock.

Materials and research methods

We studied Portland cement brand PC I-500-H from Eurocement-Ukraine Company (DSTU B V.2.7.-46:2010). Calcium nitrate dehydrate was of "chemically pure" qualification (TU 2181-068-32496445-2010). Samples for physico-chemical tests were made from cement rock with predestined water/cement ratio (Vicat apparatus) as cubes with 20 mm rib and tested according to method [10] and Strelkov method. Compression strength was determined at hydraulic press after curing of samples within 2, 7 and 28 days.

Electrokynetic tests were performed at CYBERSCAN pH700 automatic pH meter after distilled water calibration (pH = 6,46, OH^- ion concentration ($C_{[OH^-]}$), redox potential (ORP) = 20,5 mV, temperature (t) = 19,9 °C). Reaction system to be studied "Portland cement – $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ aqueous solution" was prepared by dissolution of 0,025 % (of Portland cement weight) calcium nitrate in 100 mm distilled water with susbsequent introduction into 10 g cement and beginning of measurement at intervals 15 min to 2 hrs 15 min, which corresponded to the time of curing beginning.

Microstructure of cement rock samples was studied at MIN-8 microscope in passing polarized light by immersion method (standard immersion liquors IL-1) and on

transparent slices at 160 – 480x magnification. Fracture surface of cement rock samples was studied at BRESSER Advance ICD microscope using 20-fold wide-angle ocular with Barlow lens, as well as at JSM-6390LV scanning electron microscope using secondary electron method.
Portland cement phase composition was determined at DRON-3M diffract meter (copper anode, nickel filter, anode voltage 35 kV, anode current 20 mA), and only typical crystalline compounds were identified: Ca_3SiO_5, Ca_2SiO_4, $Ca_3Al_2O_6$, $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ and secondary portlandite – $Ca(OH)_2$. Iron nitrides were not found by X-ray phase analysis, most probably, due to their insignificant content or because characteristic diffraction maxima were masked by similar and very close in interplanar spacing basic crystalline phases of cement clinker.

Results and discussion

Effect of calcium nitrate low concentrations on modification of cement rock properties was never actually studied, in spite of the known efficient action of this additive in amounts of up to several per cent on cement rock curing time and frost resistance (for example, [11]). The results of determination of cement rock sample physical mechanical properties with low $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ content are specified in Table 1.

Table 1:
Physical mechanical properties of samples

Additive	Amount, wt. %	Water for standard consistence, %	Setting time, hour-minute		Compressive strength, MPa, at the age, days		
			initial	final	2	7	28
Without-additive	–	27	2-15	3-30	53	73	78
$Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	0,015	27	2-30	3-40	53	77	82
	0,017	27	2-30	3-40	58	80	83
	0,020	27	2-35	3-45	66	83	91
	0,025	27	2-35	3-45	66	84	95

We should note that during simultaneous preparation of cement paste for samples formation in a statistically representative amount ammonia smell was felt actually immediately after Portland cement mixing with low concentration $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ aqueous solutions. This circumstance matches the proposed mechanism of ammonia initiation and accelerated emission (reactions (3), (4)). Due to abundant water amount under hydrolysis (19,8 to 42,7 moles per mole of $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ for hydrolysis reactions of Fe_2N, Fe_4N and Fe_8N) cement putty retarded curing must be expected, hydration reactions of clinker basic crystalline phases compete with this. Such situation is observed in experiments (Table 1) under substantially constant value of water/cement ratio (W/C): beginning and end of curing periods are prolonged with growing calcium nitrate content, whereas curing interval is insignificantly reduced (up to 10 min). Besides, plasticizing effect of cement putty was observed during preparation of samples, which may be caused by microbubbling of emerging ammonia. This effect must be supplemented due to eventual involvement of oxygen (dissolved in water, adsorbed on surface of Portland cement particles or confined in pores) into hydration reaction (4). Development of these processes may logically substantiate accelerated and high strength of samples with higher $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ content (Table 1).

Moreover, cement rock in calcium nitrate-added samples not only has a more dense microstructure and increased strength in all curing times, but also becomes hydrophobic after 1 day of curing. As distinct from cement rock samples without additive (they absorb a drop of water from their surface within 1 – 2 seconds), samples with the additive under study are not wetted with water, and the drop remains on their surface up to complete evaporation. This effect was not known before and may be caused by eventual dual electric layer recharging of hydrated cement particles with potential symbol reversal due to running redox processes under reactions (3), (4). Such substantiation is qualitatively compatible with development of coagulation-crystallization processes in cement putty during curing due to formation of electric heterogeneous contacts in crystal hydrate intergrowth [12].
In the course of electrokynetic studies we met a phenomenon which showed maximum development after 15 minutes from the beginning of experiment at the bottom of gauge glass in the layer of Portland cement sediment a ball sector-like bulge warped. We suppose that violation of sedimentation equilibrium was caused by Portland cement aggregate dispersal and substantial formation of nano- and colloid-size hydration products. The bulge is localized near layer center due to the fact that heat exchange is especially hampered just in this area under temperature rise due to exothermal character of hydration reaction of Portland cement basic phases, which are especially intense at the initial; period of interaction. The results of electrokynetic parameters measurement are specified in Table 2.

Table 2:
Electrokynetic parameters in system Portland cement – water – additive

Additive	Time, min	pH	$C_{[OH^-]}$, g-ion/l	ORP, mV	t, ˚C
Without-additive	0	12,61	0,286	-321	19,9
	15	12,62	0,296	-324	19,9
	30	12,65	0,326	-325	19,9
	45	12,66	0,336	-326	19,9
	60	12,67	0,346	-326	19,9
	75	12,70	0,386	-328	19,9
	90	12,73	0,426	-329	19,9
	105	12,74	0,446	-330	19,9
	120	12,75	0,456	-331	19,9
	135	12,78	0,506	-332	19,9
$Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	–	7,24	–	34,2	20,0
	0	13,24	1,74	-305	21,1
	15	13,56	3,63	-324	21,2
	30	13,63	4,27	-328	21,1
	45	13,68	4,79	-331	21,0
	60	13,69	4,89	-331	20,9
	75	13,73	5,37	-334	20,9
	90	13,70	5,01	-333	20,9
	105	13,72	5,25	-333	20,8
	120	13,74	5,49	-335	20,9
	135	13,78	6,03	-336	20,9

The measurement results show that already at the moment of first measurement (zero time) the values of parameters changed as compared to calibration ones, which is indicative of very quick hydration reaction running immediately after Portland cement mixing with solution under study and corresponds to total curing regularities [12–15]. Similarity of pH and $C_{[OH^-]}$ changing is evident from hydration process general

regularities as well as dominating formation of hydroxyl anions due to active part in interaction of port6land cement basic crystalline phases as compared to SO_2^{-4} – from dissolution of gypsum, traditional cement additive, NO^{-3} – from $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ dissolution. Reverse dependence of ORP alteration relative to pH and $C_{[OH^-]}$ changing, as ORP as distinct from hydroxyl anions is a measure of capacity to connect electrons'. Reaction system temperature dependence from time is complicated; during first measurement it grew steplike from 19,9 to 21,1 °C and for the first 15 minutes increased to 21,2 °C, then within 45 minutes it monotonously decreased to 20,9 °C, and this temperature remained unchanged for subsequent 30 minutes, after that it diminished to 20,8 °C by 105 minutes after beginning of experiment, grew to 20,9 °C within the next 15 minutes and never changed up to the last measurement.

For pure Portland cement the character of all electrokyneric regularities is quite monotonous: temperature is quickly established at 19,9 °C at the beginning of measurements and remains constant in the course of total experiment; ORP smoothly changes from value of 321 mV at the beginning of measurements to 322 mV at 135 minutes (without any significant extremes); pH smoothly changes from 12,61 to 12,78 at the end of experiment, which is much lower than in additive case; $C_{[OH^-]}$ grows from 0,286 g-ion/l to 0,506 g-ion/l at the end of experiment, thus actually forming reverse dependence for pH. Relatively low heating temperature of reaction mixture PC + H_2O is indicative of either insufficient engagement of internal areas of C_3S particles (most exothermal process) into hydrolysis, or of this process blockage by less hydraulically active PC phases due to steric factors and agglomeration of particles due to heterogeneous electric phenomena at initial stage of reaction interaction. The second reason is more probable, which is seen from pH, $C_{[OH^-]}$ and ORP dependencies.

The additive dissociates in mixing water, and NO^{-3} ions accelerate the beginning of calcium silicates dissolution reactions by scheme:

$$Ca_3SiO_5 + 3H_2O \leftrightarrow 3Ca^{2+} + H_2SiO_4^{2-} + 4OH^- \quad (5)$$

Substantial and actually instant increase of pH (usual pH values in Portland cement hydration are about 11,5) favors calcium aluminate and hypoferrite involvement in hydration, their reactions are even more exothermal and heat is actively evolving. Hydrolysis of iron nitrides by reaction (3) type most probably also takes place at initial period which finally causes sharp temperature growth of reaction system up to 15 min (Table 2). Interaction products have nano-size dispersion level, and evolving ammonia favors violation of sedimentation equilibrium and bulge formation in central part of Portland cement layer. In those processes a gel is formed on the basis of calcium silicates and conditions appear for synthesis of tobermorite-type phases CSH(I), CSH(II) or CSH(A), CSH(B), whereas on the basis of aluminate and aluminoferrite compounds phases AF_m and AF_t are formed [12-15]. Phases AF_m and AF_t are typically crystallized in columnar and trigonal syngonies, therefore, columnar and needle particles appear which form cement rock structure. Unwished formation of $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ hydrogarnet cubic crystals is less probable as it is thermodynamically stable above 25 °C [13], whereas in the reaction system maximum temperature is limited by value 21,2 °C (Table 2).

The results of petrographic test show that cement rock samoles after 28 days curing with optimal water-cement ratio and calcium nitrate additive content are represented by a crystalline mass permeated with a dense aggregation of small (< 4 μm) crystals of irregular shape which do not have optical orientation and cause thin mosaic extinction, thus, identifying portlandite and secondary calcite. In intercrystal space we often observed twisted thin film and whisker formations which can be morphologically

referred to tobermorite and ettringite-like AF_t phases. In small quantities we can meet initial calcium silicates rimmed with dense fringes of a brown substance, probably, calcium hydroaluminoferrites. Weakly degenerated calcium ferrite amd aliminoferrate grains are very rare. Secondary calcite is characterized by agglomeration of tiny grains (most often up to 6 µm, rarely up to 20 µm). Strongly developed crystal faces were not found, round shapes prevail. High birefringence and abundance of secondary calcium carbonate small-grain crystals mask and complicate identification of other hydration products.
Electronic microscope study of chips from crushed calcium nitrate-added cement rock samples show a dense small-grain material structure with rare and uniformly distributed pores (Fig. 1a). Under higher resolution of a pore-bearing sample (Fig. 1a left top) a characteristic microparticle light fringe with portlandite and tobermorite-type phases is seen having needle habit of crystals and extending into pore area (Fig. 1b). This peculiarity of microstructure reinforcement and pore filling with needle-morphology neoforms never causes mechanical strain and thus opens new prospects for cement rock reinforcement. Therefore, we viewed sample section separated in Fig. 1b at even higher microscope resolution (Fig. 2a, b). We can see in Fig. 2a that elongated single crystals coalesce with their lateral faces and form dense walls with micro channel structure of planar particles. It is evident that nano- and microsize channels appear in the course of single crystals formation and growth as a result of their crystallographic imperfections compensation and spatial disorientation (Fig. 2b).

a) magnification ×50

b) magnification ×1000

Fig. 1: Portland cement rock chip with calcium nitrate addition SEM surfaces at different magnifications

a) magnification ×3000

b) magnification ×10000

Fig. 2: SEM surfaces of a section of sample (Fig. 1b) at different magnifications

In Fig. 2a we also see planar crystals with perfect hexagonal facet which seemingly have identical composition with microchannel structures. Besides, some particles differ in their composition. They have a lighter color, coalesce into shapeless round aggregates, partially contact with faceted particles and are possibly represented by crystalloographically disordered phases on the basis of portlandite and high-basic calcium hydrosilicates.
We must also mention that inner space of sample material pores is pushed apart with elongated and dense crystals of ettrigite-like phases (Fig. 3a, b).

a) magnification ×1000 b) magnification ×7000

Fig. 3: SEM surfaces of pore space ettringite-like needle crystals at different magnifications

In Fig. 3b we see a characteristic type of dislocation growth steps for needle crystals with partially faceted base. A face of a large needle crystal in Fig. 3b is not finally formed, and separate platelets are seen.

Conclusion

Our study of supposed mechanism for initiated ammonia removal from Portland cement at early hydration stages due to calcium nitrate addition in various concentrations (up to 0,025 wt. %) confirm the hypothesis that iron nitrides are the main source of ammonia emission from building mortars and concretes. The results of experimental study of physical mechanical properties in cement rock samples with $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ additive proved the feasibility of its application not only for ammonia hazard risk management, but also for substantial increase of early and grade strength. Moreover, we observed a number of specific effects which were never known before – cement putty plasticization and integral waterproofing of cement rock samples surface with calcium nitrate additives. Electrokynetic study established some peculiarities of Portland cement hydration in presence of the additive under study, namely, cement particles dispersing by 15 minutes of hydration and exothermal hydration reaction initiation with aluminate and aluminoferrite clinker minerals participation at early hydration stages which creates favorable conditions for pillar and needle crystal hydrates formation. The results of petrographic and SEM studies confirm positive effect of $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ is small amounts on cement rock dense structure formation characterized by self-reinforcement with needle crystal hydrate phases. This opens new opportunities for properties management of portland cement-based building materials.

References

[1] Shimanov V.N.: *The problem of emission of ammonia from concrete structures*, Modern problems of science and education 5 (2012), [Web resource]. – Access at: http://www.science-education.ru/105-7025.

[2] Sivkov, S.P., Kudysheva I.C.: *Ammonia emission from cement concretes*, Ibausil, 19 Internationale Baustofftagung Weimar (2015), P. 973-977.

[3] Robert F. Rathbone, Thomas L. Robl.: *A Study of the Effects of Post-Combustion Ammonia Injection on Fly Ash Quality: Characterization of Ammonia Release from Concrete and Mortars Containing Fly Ash as a Pozzolanic Admixture*, University of Kentucky Center for Applied Energy Research, Final Report, 2001, p. 63.

[4] Bai Z., Dong Y., Wang Z., Zhu T.: *Emission of ammonia from indoor concrete wall and assessment of human exposure*, Environment International 32 (2006), 3, P. 303-311.

[5] Predelskiy L.V., Prikhodchenko O.E.: *Construction ecology*, Feniks Publishers Rostov n/D., 2002.

[6] Lazarev N.V., Gadaskina I.D.: *Hazardous substances in industry. Handbook for chemical engineers and physicians*, Khimiya Publishers Leningrad, 3, 1977.

[7] Shabanova G.N., Logvinkov S.M., Korogodskaya A.N., Khristich E.V., Shumejko V.N.: *Theoretical substantiation of opportunity of iron nitrides formation in Portland cement clinker manufacture*, Novitni tekhnologii, obladnannia ta systemy upravlinnia u budivnytstvi: Collective monograph / Gen.ed. by V.P. Sopov, 2016, P. 34-41.

[8] Shabanova G.N., Logvinkov S.M., Shkolnikova N.V., Shumejko V.N.: *Effect of calcium nitrate additive on ammonia emission from cement rock*, Zbirnyk naukovykh prats Ukrainskoho Derzhavnoho Universytetu Zaliznychnoho Transportu 162 (2016), P. 180-201.

[9] Berezhnoi A.S.: *Multicomponent oxide systems*, Naukova Dumka Publshers Kyiv, 1970.

[10] *Methods of cement testing. Part 3. Determination of curing terms and volume change uniformity (EN 196-3:2007, IDT)*, National Standard of Ukraine, 2007.

[11] Izotov V.S., Sokolova Yu.A.: *Chemical additives for concrete modification*, Paleotip Publishers Moscow, 2006.

[12] Plugin A.N.: *Fundamentals of curing, strength, destruction and longevity theory of Portland cement, concrete and structures thereof. Portland cement curing theory*, Naukova Dumka Publishers Kyiv, 2012.

[13] Runova R.F., Hots V.I., Nazarenko I.I.: *New generation materials of construction and technologies of their introduction in construction industry: a scientific monograph*, UVPK ExOb Publishers Kyiv, 2008.

[14] Shmatko E.I., Krylova A.V., Shatalova V.V.: *Chemistry of cement and binders*, Voronezh State University of Civil Engineering and Architecture, 2005.

[15] Shabanova G., Korohodska A., Shumejko V.: *Phase composition and strength of cement stone with a complex additive*, Materials Science, Engineering and Chemistry: Matec Web of Conferences, Les Ulis Cedex (France) 116 (2017), 6 p.

Authors:

Dr. Sc. Sergey Logvinkov_
Semon Kuznets Kharkov
National University of Economics
9-A Nauky Avenue,
61166, Kharkov, Ukraine

Sergii. logvinkov@m.hneu.edu.ua

Dr. Sc. Halyna Shabanova
Vita Shumejko
National Technical University
“Kharkov Polytechnic Institute”
2 Kyrpychova Str.,
61002, Kharkov, Ukraine

gala-shabanova@ukr.net
shum-vita@ukr.net

Lesovik, V.S., Mechtcherine, V., Popov, D.Ju., Tolstoy, A.D.

Kompositionsbindemitteln für Textilbeton

1. Einleitung

Diese Phase der Entwicklung von Baumaterialien ist durch Errungenschaften geprägt, welche weitgehend durch einen monodisziplinären Forschungsansatz bedingt sind [1, 2]. Es wurden Baumaterialien und Betone einer breiten Palette von Produkten entwickelt, welche die Anforderungen zur Gewährleistung von Festigkeit und Zuverlässigkeit erfüllen [3]. Eine neue Periode gesellschaftlichen Entwicklung und der menschlichen Evolution ist durch die Notwendigkeit gekennzeichnet, günstige Bedingungen für die menschliche Existenz zu schaffen, aufgrund von Änderungen in der Architektur, Umwelt, der Schaffung einer sicheren Umgebung und anderer [4, 5]. Dies ist eine komplexe Aufgabe, die transdisziplinäre Ansätze erfordert [6, 7]. Um diese Ziele zu erreichen, werden neue Baumaterialien benötigt, mit einer Vielzahl von geforderten Eigenschaften. Eines dieser vielversprechenden Materialien ist Textilbeton.

Das Strukturmerkmal von Textilbetons ist die Kombination von Feinbeton und textilem Bewehrungsnetz aus alkalibeständigem AR-Glas, welche nacheinander geschichtet werden und eine monolithische Struktur mit geringen Dicken bilden [8-11]. Eine solche zusammengesetzte Konstruktion muss eine erhöhte Zuverlässigkeit und Haltbarkeit bereitstellen, weil jeder negative Faktor, der diese Parameter beeinflusst, zu einer vollständigen Zerstörung führen könnte. In diesem Zusammenhang sollte der Feinbeton, des Textilbetons, hohe physikalisch-mechanische Eigenschaften und gute Betriebsfestigkeiten aufweisen. Welche während des Prozesses der Betonhärtung, der Strukturbildung und der damit einhergehenden Risiken einer aggressiven Einwirkung von alkalischem Beton auf Glasfaserbewehrung wichtig sind. Die Lösung dieser Probleme mit traditionellen Rohstoffen, speziellen chemischen Zusätzen und einem hohen Zementgehalt führt zu einer hohen Komplexität der Zusammensetzung und einem Anstieg des Preises des Endprodukts.

Die Verwendung von Kompositionsbindemitteln mit vorbestimmten Eigenschaften macht es möglich, eine neue Generation von Materialien mit hohen physikalisch-mechanischen Eigenschaften und guter Betriebsfestigkeit zu erhalten, was mit den traditionellen Rohstoffen nicht erreichbar sind könnte. Damit ist auch gewährleistet, dass die qualitative Strukturbildung des Materials und eine verbesserte Gesamtqualität des Endproduktes [12-14] entstehen. Das Kompositionsbindemittel wird hergestellt durch gemeinsames Vermahlen des hydraulischen Bindemittels ,die mechanisch aktivierenden Komponenten enthält, mit einer oder mehreren mineralischen kieselsäurehaltigen Komponenten, welche wiederum mit dem Zusatz von chemischen Modifikatoren, die bestehende Eigenschaften stärkt und neue verleiht..

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsmaterial

Wesentliche Eigenschaften des Verbundbindemittels sind mit allen Komponenten ausgestattet - hydraulischem Bindemittel, mineralischen Additiven und chemischen Modifikatoren. Als hydraulisches Bindemittel wurde Portlandzement Cement I 42,5 N ohne Zusätze verwendet. Zur Überprüfung der Arbeitshypothese, welche die qualitative Strukturbildung und die Reduzierung des aggressiven Einflusses des Bindungssystems auf Armierungsgewebe der Glasfasern voraussetzt, wurden als mineralische Zusätze der Abfall der nassmagnetischen Trennung von eisenhaltigen Quarziten (MMS) und Mergel verwendet.

Unabhängig von den Lagerstätten sind Abfälle des MMS durch eine ähnliche mineralische Zusammensetzung gekennzeichnet und enthalten neben Quarz, eisenhaltige Carbonate, Silikate und in geringen Mengen Hämatit und Magnetit (3-5%). Quarze von eisenhaltigen Quarziten verschiedener Genese haben einzigartige Eigenschaften. Sie bestehen aus drei Varietäten: reacto-metamorphosierte (Chalcedon), dynamo-metamorphe und kontaktmetamorphe Generierung.

Einzigartig im Hinblick auf den Gehalt der notwendigen strukturbildenden Komponenten für das Zementsystem, ist der Mergel der Region Belgorod (Russland). Mineralische Rohstoffe wurden als Ergebnis der natürlichen chemischen Verarbeitung von Mergelgestein unter Oberflächenbedingungen gebildet. Dies führte zur Bildung einer Wabenstruktur im Gebirgsmassiv, in der das restliche Calciumcarbonat, in größerem Ausmaß Calcit, mit amorpher Kieselsäure und neu gebildeten Mineralien mit Zeolith und Montmorillonit imprägniert wird, was eine hohe chemische Aktivität ergibt. Mergel besteht aus 15 - 25% Zeolithen, 15 - 30% Bentoniten, 5 - 25% löslichem Silicium (im amorphen Zustand) und 40 - 45% aktivem Calciumcarbonat.

Chemische Modifikatoren sind ein integraler Bestandteil moderner Verbundbindemittel. Ihre Verwendung beruht auf der Kombination verschiedener Eigenschaften des Bindemittels und der Verstärkung des Wechselwirkungseffektes der Komponenten. Als chemischer Modifikator für die Herstellung von Kompositionsbindemitteln wurde der Fließmittel Glenium-51 von BASF verwendet.

Für eine anschauliche Darstellung der zerstörenden Wirkung von alkalischem Medium aus Zementstein, wurden Fasern aus E-Glas verwendet.

2.2. Versuchsverfahren

2.2.1. Das Kompositionsbindemittel

Durch gemeinsames Vermahlen von Zement und MSM-Abfällen auf einer spezifischen Oberfläche bis 550 m²/kg wurde das Kompositmaterial hergestellt. Durch das

Hinzufügen von Glenium-51 und dem mineralischen Modifikator und durch weiteres Naßvermahlen von Mergel in Gegenwart eines Fließmittels, wurde die spezifische Oberläche auf bis zu 650 m²/kg vergrößert. Die optimierten Zusammensetzungen den Kompositionsbindemitteln sind der Tab. 1 zu aufgelistet.

Tab. 1:
Optimierte Zusammensetzungen den Kompositionsbindemitteln

Bezeichnung	Zement, Gewichts-%	MMS, Gewichts-%	Glenium-51, Gewichts-%	Mineralischer Modifikator, Gewichts-% (in Bezug auf trockenen Mergel)	W/B	Setzfließmaß, mm
Kontrolle	100	-	0,9	-	0,32	100
KB-1	55	45	1	2	0,26	100
KB-2	70	30	0,95	3	0,25	100
KB-3	85	15	0,9	4	0,24	100

2.2.2. Bestimmung des pH-Wertes von Wasserextrakt aus Zementstein

Die vorbereiteten Prüfkörper aus Zementstein wurden in einem Porzellanmörser gemahlen, so dass das entstandene Pulver rückstandslos durch ein 0,20 mm Sieb passte. Aus dem Pulver wurde ein Lösung mit Wasser hergestellt, wobei der gemahlene Zementstein mit destilliertem Wasser mit einem pH-Wert von 6,15 mit einer spezifische Leitfähigkeit $\lambda = \pm 5$ µS verwendetet wurde. Die Messung erfolgte bei einer Frequenz von 50 Hz und einer Temperatur von 22,5 °C, in einem Gewichtsverhältnis von 1:4 angereicherter Lösung.

Die hergestellte Suspension wurde 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 22±3°C gelagert, wobei periodisch für 2 Minuten gründlich gemischt wurde. Die Suspensionen wurden in geschlossenen Gefäßen gelagert, um eine Carbonisierung zu vermeiden. Die Lösungen wurden vor dem Testen durch einen Papierfilter mittlerer Dichte filtriert.

2.2.3. Physikalisch-mechanische Eigenschaften

wurden an Probenwürfeln der Größe 20×20×20 mm ermittelt. Diese lagerten bei einer Temperatur von 22±3°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 95±5% in einer Klimakammer.

2.2.4. Die rheologischen Eigenschaften

wurden bestimmt, indem der Durchmesser der Ausbreitung eines flachen Kuchens aus einem Kegelstumpf (h=60 mm, D=40 mm, d=20 mm) auf einer glatten Oberfläche unmittelbar nach der Herstellung gemessen wurde.

2.2.5. Die Mikrophotographie

von Proben von Zementsteinen und Kompositionsbindemitteln wurde mit einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop TESCAN MIRA 3 LMU des Zentrums für Hochtechnologien der BSTU V.G. Schuchow durchgeführt.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Optimierung des Prozesses der Strukturbildung von Kompositionsbindemitteln erfolgt durch die Gewährleistung eines beständigen Wachstums und Neubildungen während der Aushärtung des Systems "Klinkermineralien - Quarz verschiedener Genese - Mergel - Wasser - Fließmittel", verursacht wird dies durch unterschiedliche Intensität und Zeit der Wechselwirkung von polygenetischem Quarz und dem mineralischen Bestandteil von Mergel mit den Produkten der Hydratation von Klinkermineralien. Reacto-metamorphosierte (Chalcedon) Generierung von Quarz von MMC-Abfall von eisenhaltigen Quarziten bindet Calciumhydroxid intensiv an kleinkristalline unlösliche Calciumhydrosilikate, die dynamo-metamorphen sowie kontaktmetamorphen Varietäten fungieren als Substrate und Kristallisationszentren. Dies hilft, die Anzahl der Defekte und den Kristallisationsdruck zu reduzieren, die Struktur des Materials zu optimieren und die Dichte und Dispersität von Neubildungen zu erhöhen (Abb. 1).

a)

b)

Abb. 1: Morphologie von Neubildungen: a) Zementstein, b) KB-3

Die Kombination der Eigenschaften von Kompositionsbindemitteln führt zu einer signifikanten Erhöhung der Festigkeit (Tab. 2).

Tab. 2: Vergleich der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der hergestellten Kompositionsbindemitteln

Bezeichnung	Dichte, kg/m³	Druckfestigkeit, MPa Probenwürfel (20×20×20 mm)		
		3 Tage	7 Tage	28 Tage
Kontrolle	2 110	43,00	69,07	88,63
KB-1	2 080	30,88	48,42	62,13
KB-2	2 210	73,45	89,63	112,67
KB-3	2 270	95,58	115,11	135,08

Zur Bestimmung der Wirkung der aggressiven Einflüsse des Bindungssystems auf das Armierungsgewebe aus Glasfasern (E-Glas), wurden der Unterschied im pH-Wert des Mediums (Abb. 2) und die Dynamik des Festigkeitsverlustes (Abb. 3) der faserverstärkten Proben (1 Gew .-%) im Vergleich zu nicht verstärkten Proben sowie dem Zustand der Oberfläche der Faser bestimmt (Tab. 3).

Abb. 2: der Unterschied in der pH-Werte von Lösung aus Bindungssystem, die Glasfasern enthalten, im Vergleich zur Kontrolle ohne Faser.

Abb. 3: Dynamik des Festigkeitsverlustes faserverstärkter Proben im Vergleich zur Kontrollprobe ohne Faser.

Der Unterschied im pH-Wert von Lösung aus Bindungssystem, welche die Glasfasern enthalten, im Vergleich mit den Kontrollproben ohne Faser, ist eine Folge von Korrosion der Faser durch Verdünnen des alkalischen Systems. Gleichzeitig beeinträchtigen Korrosionsprodukte die Festigkeit des Zementsteins. Je aggressiver die Umgebung ist, desto schneller schreitet die Korrosion der Glasfasern voran und desto schneller ist die Dynamik der Kraftaufnahme. Korrosionsprodukte, die auf der Oberfläche der Faser gebildet werden, reduzieren ihre Verstärkungseigenschaften, indem sie die Qualität der Verzahnung mit der Zementmatrix verringern, was durch Mikrophotographie bestätigt wird (Tab. 3).

Tab. 3: Zustand der Oberfläche der Glasfasern, welche in den Zementmatrizen eigebetttet waren

Benennung	7 Tage		28 Tage	
Glasfaserstoff		4 µm	20 µm	
Zementstein	4 µm	20 µm	4 µm	20 µm

КВ-3	4 µm	20 µm	4 µm	20 µm

4. Zusammenfassung

Die Verwendung von Kompositionsbindemitteln, die in ihrer Zusammensetzung siliziumhaltige Komponenten verschiedener Genese enthalten, führt zur Einsparung des hydraulischen Bindemittels und tragen zur Verbesserung der Strukturbildung und der Zunahme der physikalisch-mechanischen Eigenschaften des Zementverbunds bei. Gründe hierfür sind:

– der Beschleunigung der Aushärtung von Zementstein im Anfangsstadium aufgrund der puzzolanischen Aktivität von siliziumhaltige Komponenten;

– der Kompaktierung der Struktur durch die siliziumhaltige Komponenten, welche als Kristallisationszentren dienen;

– der Verringerung der Gesamtporosität des Zementsteins durch Erhöhung der Verteilung und Konzentration des Füllstoffs nach Volumen;

– der Bildung von zusätzlichen Hydrosilicaten durch die Wechselwirkung der amorphen siliziumhaltige Komponenten mit $Ca(OH)_2$ als Ergebnis des gemeinsamen Mahlens;

– der Bildung von Clustern "adstringierend - Füllstoff", als Folge der hohen Oberflächenenergie der Partikel den siliziumhaltige Komponenten.

Darüber hinaus kann die Verwendung von Kompositionsbindemitteln die aggressiven Auswirkungen der alkalischen Betonumgebung auf textile Bewehrungsmatten reduzieren, da aktive siliziumhaltige Modifikatoren verwendet werden, die den Hydratationsgrad der Zementbasis erhöhen und die Anzahl der niedrig basischen Neubildungen erhöhen. Letztendlich führt dies zu einer Verringerung des pH-Wertes des Betons, der Risiken der Alkali-Korrosion und einer Erhöhung der Dauerhaftigkeit des Verbundstoffs insgesamt.

Die Zukunft der Baustoffkunde ist verbunden mit der Einführung von interdisziplinären und transdisziplinären Ansätzen, der Nutzung einer neuen Rohstoffbasis (natürliche und technologische Rohstoffe mit hoher freier innerer Energie), der Theorie des technologischen Metasomatismus in der Baustoffkunde, des Gesetzes der Affinität von Strukturen. Zudem müssen auch jenseits der Baustoffkunde in angrenzenden Wissenschaften Erkenntnisse gewonnen werden. Die Nutzung des transdisziplinären Ansatzes erlaubt es, die Möglichkeiten der Verwendung von Textilbeton zur Optimierung und Gestaltung des menschlichen Lebensraums, auch durch die Schaffung neuer architektonischer Komplexe, erheblich zu erweitern oder zu verbessern.

Literatur

[1] Лесовик, В.С.: *Геоника (геомиметика) как трансдисциплинарное направление исследований*, Высшее образование в России (2014) 3, С. 77-83

[1] Lesovik, V.S.: *Geonika (geomimetika) kak transdisciplinarnoe napravlenie issledovanij*, Vysshee obrazovanie v Rossii (2014) 3, S. 77-83

[2] Лесовик, В.С.; Перькова, М.В.; Бабаев, В.Б.: *Архитектурная геоника как междисциплинарное направление в архитектурной науке и практике*, Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова (2015) 6, С. 74-79

[2] Lesovik, V.S.; Per'kova, M.V.; Babaev, V.B.: *Arhitekturnaya geonika kak mezhdisciplinarnoe napravlenie v arhitekturnoj nauke i praktike*, Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova (2015) 6, S. 74-79

[3] Баженов, Ю.М.; Демьянова, В.С.; Калашников, В.И.: *Модифицированные высококачественные бетоны,* Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006

[3] Bazhenov, Yu.M.; Dem'yanova, V.S.; Kalashnikov, V.I.: *Modificirovannye vysokokachestvennye betony*, Izdatel'stvo Associacii stroitel'nyh vuzov, 2006

[4] Gridchin, A.M.; Lesovik, V.S.: *Zum Problem der Forchung des Systems "Mensch-Stoff-Umwelt"*,12. Ibaus. Internationale Baustofftagung. Weimar, 1994

[5] Лесовик, В.С.: *Строительные материалы. Настоящее и будущее*, Вестник МГСУ (2017) 1, С. 9-16

[5] Lesovik, V.S.: *Stroitel'nye materialy. Nastoyashchee i budushchee*, Vestnik MGSU (2017) 1, S. 9-16

[6] Manfred, A.: *Foundations of transdisciplinarity*, Ecological Economics (2005) vol. 53, issue 1, Pp. 5-16

[7] Jeder, D.: *Transdisciplinarity – The advantage of a holistic approach to life*, Procedia – Social and Behavioral Sciences (2014) 137, Pp. 127-131

[8] Curbach, M.; Graf, W.; Jesse, D.; Sickert, J. U.; Weiland, S.: *Segmentbrücke aus textilbewehrtem Beton - Konstruktion, Fertigung, numerische Berechnung.* Beton- und Stahlbetonbau 102 (2007) 6, S. 342-352

[9] Schladitz, F.; Lorenz, E.; Walther, T.: *Textilbeton – Gestaltung ohne Grenzen?* 10. Symposium Baustoffe und Bauwerkserhaltung Karlsruher Institut für Technologie 13. März 2014, S. 49-55

[10] Scherer, S.; Michler, H.; Curbach, M.: *Brücken aus Textilbeton.* Handbuch Brücken: Entwerfen, Konstruieren, Berechnen, Bauen und Erhalten (2014), S. 118-129

[11] Shams, A.; Horstmann, M.; Hegger J.: *Experimental investigations on textile-reinforced concrete (TRC) sandwich sections*. Composite Structures Volume 118 (2015), Pp. 643-653

[12] Лесовик, Р.В.; Авилова, Е.Н.; Сопин, Д.М.; Ластовецкий, А: *Использование техногенных песков в мелкозернистых бетонах*. Композиционные строительные материалы, теория и практика: сборник статей Международной научно-технической конференции, посвященной 50-летию Пензенского государственного университета архитектуры и строительства. Пенза, 2008, С.11-16

[12] Lesovik, R.V.; Avilova, E.N.; Sopin, D.M.; Lastoveckij, A: *Ispol'zovanie tekhnogennyh peskov v melkozernistyh betonah.* Kompozicionnye stroitel'nye materialy, teoriya i praktika: sbornik statej Mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoj konferencii, posvyashchennoj 50-letiyu Penzenskogo gosudarstvennogo universiteta arhitektury i stroitel'stva. Penza, 2008, S.11-16

[13] Лесовик, Р.В.; Жерновский, И.В.: *К проблеме выбора кремнесодержащего компонента композиционных вяжущих*, Строительные материалы (2008) 8, С. 78-79

[13] Lesovik, R.V.; Zhernovskij, I.V.: *K probleme vybora kremnesoderzhashchego komponenta kompozicionnyh vyazhushchih*, Stroitel'nye materialy (2008) 8, S. 78-79

[14] Лесовик, В.С; Алфимова, Н.И.; Яковлев, Е.А.; Шейченко, М.С.: *К проблеме повышения эффективности композиционных вяжущих*, Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова (2009) 1, С. 30–33

[14] Lesovik, V.S; Alfimova, N.I.; Yakovlev, E.A.; Shejchenko, M.S.: *K probleme povysheniya ehffektivnosti kompozicionnyh vyazhushchih*, Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova (2009) 1, S. 30–33

Potapova, E., Zyryanov, M., Dmitrieva E.

Comparison of test methods to assess pozzolanic activity

1. Introduction

Active mineral (pozzolanic) or hydraulic additives are called natural and artificial materials, which when mixed in finely divided form with air lime give it the properties of a hydraulic binder, and in a mixture with cement, its water and sulfate resistances are increased.

Currently, the pozzolan materials are of increasing interest, since their use makes it possible to reduce the common influence on the environment and the cost of cement (with a decrease in the proportion of clinker in Portland cement). The use of pozzolans reduces carbon dioxide emissions per ton of product and can also improve the various physical properties of the obtaining cements and concretes [1-3].

When Portland cement is hardened, calcium hydroxide is released, reducing its resistance to leaching and the effects of certain salts contained in mineralized waters. Therefore, to increase the water resistance of cement in fresh and sulfate waters, active mineral additives are inputted into it. In most cases, the interaction of lime with active mineral additives is based on the fact that the silica contained in the additive binds lime in the presence of water to calcium hydrosilicates. The reaction of calcium hydroxide with silica begins from the surface of the grains and gradually captures deeper layers - the hydrosilicates of the tobomoritic group C-S-H (I) are formed with a clearly pronounced lamellar structure of the crystals.

Various methods of analysis are used to obtain the physical and chemical characteristics of mineral additives. They can be categorized as either direct and indirect methods. Direct methods for measuring the content of $Ca(OH)_2$ during the course of the pozzolanic reaction are chemical, X-ray diffraction and differential-thermal methods of analysis, the method of saturated lime test [4-5] and Frattini test [6-7].

Indirect methods measure the physical properties of the test sample, which indicate the extent of activity of the pozzolanic additive. These include the measurement of compressive strength, electrical conductivity, or heat generation by calorimetry [8-10]. Most often, cement tests are carried out, obtained by co-finely grinding clinker and gypsum with various contents of the active mineral additive under study. For confirming the passage of the pozzolana reaction, the results of indirect methods for determining the pozzolanic activity of materials are often confirmed by direct methods [1-3].

Different types of natural and artificial active mineral additives are characterized by different pozzolanic activity, differing depending on the characteristics of these materials. Therefore, the study of the ability of a material to react with calcium hydroxide is important in the choice of the type and content of active mineral additives.

2. Experimental program
2.1. Raw materials

For the studying, 3 active mineral additives – metakaolin (MK), tripoli (TR) and silica gel (SC), were chosen. The chemical composition of the materials is shown in Table. 1. The average particle size [D 4,3], according to the laser granulometry (laser micro-analyzer MASTERSISER), for metakaolin was 19.7 µm, silica gel 34.1 µm and tripoli 29.3 µm.

Table 1: The chemical composition of active mineral additives

Additive	Content of oxides, %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	SO_3
Metakaolin	56.09	40.50	0.90	0.50	0.70	0.15	0.16	-	-
Silica gel	81.03	1.62	0.45	-	-	-	-	-	-
Tripoli	76.16	7.52	4.10	-	-	-	1.05	0.75	1.23

2.2. Results and discussion

Frattini Test

This is a widely used direct method, involving chemical titration to determine the concentrations of dissolved Ca^{2+} and OH^- in a solution containing Portland cement and tested pozzolan. This method is performed in accordance with EN 196-5 [6]. Mix 4 g additives, 16 g Portland cement with 100 ml distilled water. The samples are kept in a hermetically sealed plastic flask at 40 °C for 8 days, then cooled to room temperature, filtered and titrated in two steps. First with 0.1 M HCl using methyl orange as an indicator to determine the concentration of OH^-. Further, the pH of the solution is adjusted to 12.5 and titrated with 0.03 M EDTA solution using eryochrome black T to determine CaO concentration.

The values obtained are plotted as a graph of XY (with concentration, mmol/L, CaO along the Y axis and OH^- along the X axis) and compared with the lime solubility curve in an alkaline medium. The additive is considered pozzolanic if the value on the graph is below the lime solubility curve.

For constructing the solubility curve of lime, use equation (1):

$$[CaO]_{max} = \frac{350}{[OH]-15} \qquad (1)$$

Experiments carried out according to [6] confirmed that silica gel, tripoli and metakaolin are active additives - the concentrations are graphically below the solubility curve of lime (Fig. 1, Tab. 2). The activity of the additives decreases as the point of intersection of the concentrations of CaO and OH^- with this additive approaches the solubility curve in the series metakaolin → tripoli → silica gel.

Fig. 1: The results of tests of mineral additives

Table 2: The results of testing additives after heat treatment for 8 days at 40 °C

Additive	Concentration, %			Absorbtion of CaO, %
	OH^-	CaO	Theoretical. max. CaO	
Metakaolin	18.4	5.2	102.9	94.9
Tripoli	36.4	9.8	16.51	40.6
Silica gel	57.2	7.4	8.3	10.8

Thus, from obtained results, it can be concluded, that the most active additive among the studied is metakaolin, capable of binding 94.9 % of lime.

Saturated Lime Test

Until recently, this method of determining the activity of mineral additives in Russia was the only standard method by which the activity of mineral additives was determined. The method is based on the ability of absorption of lime by additives from the lime solution. The procedure for the experiment is as follows [4]: 2 g of additives are carried to a graduated cylinder (100 cm^3 capacity) into which 100 ml of a saturated lime solution is then added. After 2 days from the cylinder for titration, 50 ml of the solution are taken and titrated with 0.05 N HCl solution using a methyl orange indicator. Titrations are carried out every 2 days for 30 days. After each titration, add 50 ml of lime solution to the cylinder.

The amount of CaO absorbed by 1 g of the additive in 2 days is based on the difference between the CaO content of the initially filled solution and the amount of CaO present in the solution at the time of titration. The amount of CaO absorbed by 1 g of the additive from the start of the test is calculated from the total amount of CaO absorbed during the test.

The conducted experiments showed that in 30 days silica gel absorbs 175 mg/g, tripoli - 322 mg/g, and metakaolin - 719 mg/g additive (Fig. 2). The experiment was continued after 30 days - until the amount of calcium hydroxide absorbed by the additive has not ceased to change. From Figure 2 it can be seen, that after 30 days both silica gel and tripoli practically no longer absorb calcium hydroxide, while the curve for metakaolin

continues to grow to 80 days, and then the rate of absorption of $Ca(OH)_2$ slows down to 90 days reaches 1390 mg/g.

Fig. 2: Activity of mineral additives by absorption of Ca $(OH)_2$

Chapelle Test

Determination of the activity of metakaolin by the Chapelle method is of some interest, since this method is widely used by metakaolin producers, but cement users with it are almost not familiar. The procedure is performed in accordance with standard NF P 18-513 [11], which allows to determine the decrease in $Ca(OH)_2$ content when interacting with siliceous or aluminosilicate materials present in pozzolans.

The metakaolin activity determined according to this procedure was 1401 mg/g. The amount of $Ca(OH)_2$, absorbed by the addition of metakaolin, determined by the Chapel method, coincides with the amount of calcium hydroxide, determined by the method of absorption by the addition of lime from the lime solution for 90 days. It is likely that the active mineral additives used earlier, including tripoli and silica gel, were characterized by low activity of about 150-300 mg/g, which allowed using the traditional method of determining activity for 30 days by the absorption of lime additive from the lime solution.

Metakaolin is characterized by high pozzolanic activity, so the traditional method of absorbing lime by saturated lime test for 30 days gives an underestimation of activity and determine the activity of metakaolin for 90 days it is unprofitable. Therefore, to determine the activity of metakaolin, the accelerated Chapelle method should be used, in which the activity is determined in 18-20 hours.

Express-method for determining activity, developed Strokovoy V.V. with co-authors

The dried and crushed sample of siliceous raw material is placed in a conical flask with 30 % NaOH solution [12]. The resulting suspension is heat treated for 2 hours at 90 °C in a steam chamber or a closed water bath. The heat-treated suspension is filtered, the mineral residue is washed three times with distilled water, then dried to constant weight

and weighed. The coefficient of activity of siliceous raw materials ($K_α$, %), determined by this express method, is calculated by equation (2):

$$K_a = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100, \% \quad (2)$$

where m_1 is the mass of the raw siliceous raw material, g; m_2 is the mass of the dried mineral residue, g.

The use of the developed express method for the determination of the activity of siliceous raw materials makes it possible to rank the last activity coefficient for highly active ($K_α$ from 51 to 100 % and higher), active ($K_α$ from 21 to 50 %), low-active ($K_α$ from 5 to 20 %) [12].

The performed studies on this method made it possible to calculate the activity coefficients of additives (K_a) and, accordingly, to classify metakaolin as highly active (K_a = 92.5 %), tripoli to active (K_a = 37.5 %), and silica gel to low activity (K_a = 17 %) additives.

Strength activity index test (SAI)

The control mortar samples were prepared by mixing 1350 g of normalized sand, 450 g of CEM-I 42.5 R cement and 225 ml of water. Pozzolanic solutions are prepared with substitution of 12.5% and 25% by adding metakaolin from the mass of the cement. After 28 days, the samples are tested for compressive strength and the result expressed in accordance with equation (3) is obtained:

$$SAI = A / B \times 100 \% \quad (3)$$

where A is the uniaxial compression strength of the pozzolan solution (MPa) and B is the uniaxial compression strength of the control solution (MPa) [6, 10].

This method is focused on determining the activity by changing the mechanical strength. There is a Russian standard for determining activity. According to this standard, a control solution is prepared: 600 g Portland cement, 1400 g sand; pozzolanic solution: 600 g of Portland cement, 1400 g of active mineral additive. Tests of the samples are carried out 24 hours after manufacturing.

The difference in these experiments is that, according to the SAI technique, the hydration reaction of the cement is taken into account, as well as the porosity of the samples from the pozzolan solution. Control samples are inert due to high sand content and don’t have pozzolanic activity.

Two parallel experiments were conducted: the forming of control samples 40x40x160 mm. The results of the study are presented in Table. 3.

Tab. 3: Strength activity index test (SAI) of samples with metakaolin

Name of sample	SAI, %
40x40x160 mm, MK (12,5 %)	117
40x40x160 mm, MK (25,0 %)	140

Thus, the increase in the content of the pozzolanic additive increases the strength of the samples: MK (12.5 %) SAI is 17%, and for the composition of MK (25.0 %), SAI is 40 %.

Conclusions

According to the activity of mineral additives, determined by the absorption of calcium oxide from the lime solution (α_{CaO}, mg/g), the coefficient of hydraulic activity of mineral additives (G_{amd}) can be calculated using the following relationship [13] (4):

$$G_{amd} = \sqrt[3]{\alpha_{\mathrm{CaO}}} \quad (4)$$

In the absence of information on the activity of mineral additives for the absorption of calcium oxide from the lime solution, the coefficient of hydraulic activity can be calculated from equation (5):

$$G_{amd} = \sqrt{\ln K_{a}} \quad (5)$$

where K_α is the activity coefficient of the mineral additive according to the Express Strokova's method, %.

For the additives studied, their activity for the absorption of lime from the lime solution was 720 mg/g for metakaolin, 327 mg/g for tripoli, 175 mg/g for silica gel, and 92.5% for the express method, 37.5%, 17%. The coefficients of hydraulic activity calculated according to equations 4-5 have similar values (Tab. 4).

Tab. 4: The coefficients of hydraulic activity of additives

Additive	The coefficient of activity K_α, %	The coefficient of hydraulic activity by the equation (5)	The activity by the absorption of CaO from the lime solution α_{CaO}, mg/g	The coefficients of hydraulic activity by the equation (4)
Metakaolin	92.5	2.13	719	2.19
Silica gel	37.5	1.90	322	1.92
Tripoli	17.0	1.68	175	1.72

In addition, if the results obtained from the lime solution and the solubility in a 30% solution of NaOH (express method) are plotted on a graph and the results are combined, a straight line with a correlation coefficient of 0.9999 (Fig. 3, a). The high degree of correlation indicates the reliability of the results obtained. The results of the activity of additives obtained by the express method correlate well with the results obtained by the Frattini method (Fig. 3, b) - the correlation coefficient was 0.9917. Consequently, the determination of the activity of a mineral additive by the solubility method in a 30% solution of NaOH is indeed an express method for determining the activity of mineral additives.

When evaluating the activity of the test additives, it is important to consider the method used. When comparing different methods, the key factors are the temperature and the

time of studying of the samples [1-2]. So, in the method of absorption by the addition of lime from the calcareous solution, the test time is 30 days under normal conditions (T=20-25 °C), the determination of the activity coefficient of mineral additives by solubility in a 30% solution of NaOH is carried out for 2 hours at 90 °C, according to the Chapelle method, 16 hours at 90 °C and Frattini - 8 days at 40 °C.

The coefficient of activity, %
100
80
60
40
20
0
100
600
1100
MK
TR
SC
y = 0,1388x - 7,5439
R^2 = 0,9999
The amount of absorbed CaO, mg / g

a)

The coefficient of activity, %
100
80
60
40
20
0
0
25
50
75
100
MK
TR
SC
y = 0,9118x + 4,5354
R^2 = 0,9917
The amount of absorbed CaO, mg / g

b)

Fig. 3: The correlation of the results of activity obtained by the express method and by the method of lime absorption from the lime solution (a) and the Frattini method (b)

Another important factor when comparing methods is the ratio "lime: mineral additive". Due to the complexity of Portland cement hydration processes, it is difficult to accurately predict how much $Ca(OH)_2$ is formed at a time, but, as a rule, after complete hydration, the amount of $Ca(OH)_2$ is 25 % of the initial mass of cement [1]. Therefore, in the Frattini method, where 8 g of Portland cement is present for every 2 g of pozzolanic additives, the lime-additive ratio of 1: 1 can be assumed. In the Chapelle method, where 2 grams of lime and 1 g of additive are used, the ratio is 2: 1. In the absorption method, by adding lime from the lime solution, 2 g of mineral additives were mixed with 100 ml of a saturated lime solution containing 0.3 g of $Ca(OH)_2$, which gives a much lower lime fraction, the ratio being 0.06: 1. Thus, the Chapelle test is the most accurate for determining the activity of mineral additives and is more preferable because of the shorter time and material consumption.

The methods of Chappelle, Frattini and the absorption of lime from the lime solution are based on absorption by the addition of lime, and the solubility method in a 30% solution of NaOH reduces the solubility of the additives in the alkaline solution. These methods confirm the values of the indirect method for determining by the strength activity index test (active mineral additive - metakaolin).

Thus, these methods establish a greater or lesser activity of this material. This can be used in assessing pozzolan activity for improving mortars and increasing the durability of concrete. The obtained results show that for the evaluation of the activity of mineral additives it is possible to use the express method for the solubility of additives in a 30 % solution of NaOH, to use the Chapelle method to obtain specific activity values for

highly active additives, and for all others, the method of absorption by the addition of lime from the lime solution.

References

[1] Pontes J., Santos Silva A, Faria P. *Evaluation of Pozzolanic Reactivity of Artificial Pozzolans,* Tech Publications, Switzerland, Materials Science Forum, 730–732 (2013), P.433-438.

[2] Donatello S., Tyrer M., Cheeseman C. R. *Comparison of test methods to assess pozzolanic activity*, Cement and Concrete Composites, 32 (2009), P 121-127.

[3] Zyryanov, M. S., Manushina A. S., Akhmetzhanov, A. M., Potapova E. N. *Rating pozzolanic activity of metakaolin,* Successes in chemistry and chemical technologies, 30 (2016) 7 (176), P. 44-46.

[4] Butt, Y. M., Timashev V. V. *Workshop on chemical technology of binding materials*. - M: Higher school, 1973. - 504 p.

[5] Frias M, Villar-Cocina E, Sanchez de Rojas MI, Valencia-Morales E. *The effect that different pozzolanic activity methods has on the kinetic constants of the pozzolanic reaction in sugar cane straw-ash/lime systems: Application of a kinetic-diffusive model*, Cement and Concrete Research, 35 (2005) 11, P. 2137-2142.

[6] BS EN 196-5. *Methods of testing cement*. Part 5: *Pozzolanicity test for pozzolanic cement*. Brussel, 2005.

[7] ASTM C 618 – 05. *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*, 1991.

[8] Paya J., Borrachero M.V., Monzo J., Peris-Mora E., Amahjour F. *Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity*, Cement and Concrete Research, 31 (2001) 1, P. 41-49.

[9] Mostafa N.Y., Brown P.W. *Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry*, Thermochimica Acta, 435 (2005) 2, P. 162-167.

[10] GOST 25094-2015 *Active mineral additives for cements. Method of activity determination.* M.: Standardinform, 2016, 7 p.

[11] NF P 18-513 *Metakaolin. Pozzolanic addition for concrete. Definitions, specifications and conformity criteria*. 2010. Association Française de Normalisation, La Plaine Saint-Denis, (in French).

[12] Strokova, V. V., Zhernovsky I. V., Maksakov A.V. etc. *Express-method of determination of activity of silica raw materials for obtaining granulated nanostructuring filler*, Construction materials, 1 (2013), P. 38-39.

[13] Lukuttsova N. P. Pykin A. A. *Theoretical and technological aspects of the production of micro-and nanodisperse additives based on shungitecontaining rocks for concrete*. - Bryansk: publishing house of BGIT, 2013, 231 p.

Autors:

Prof. Dr. –Ing. habil Ekaterina Potapova 55pen@mail.ru
Master Mikhail Zyryanov
Bachelor Ekaterina Dmitrieva
D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia
ul. Gerojew Panfilowzew 20, korp.1, str.4
125480, Moskau, RF

Potapova E.; Korchunov I.; Perepelicina S.

Influence of plasticizing additives on the properties of cement

Indroduction

For centuries before our time, ancient artisans used various additives to improve the water resistance of air-hardening lime. Fats, oils and some other organic compounds with hydrophobic properties were widespread in the animal and vegetable environment. Using such substances in the surrounding nature day by day, people have long consumed them not only for nutrition, but for various household and building needs too. Therefore, for example, in ancient Rome, lard and clotted animal blood were added to lime, and in ancient Russia such substances as cottage cheese, flax hatchet with flaxseed, broth of spruce bark and other products and components were in use.

In fact, the use of the above ingredients as additives in lime solutions and concretes has allowed preserving the temples of the ancient Russian cities of Vladimir and Suzdal, the mosque of Bukhara and Samarkand, the famous Charles Bridge in Prague and others to this day. However, with the advent of hydraulic binders, the modified additives used by the artisans in the old days faded into insignificance and were undeservedly forgotten. Only since the early 30's of the XX century, the modifying additives in concretes and mortars are back in use in the construction industry [1].

To date, there are many different additives which are used in the construction of buildings for various purposes. Progress does not stand still and gradually well-known modifiers are replaced with more modern types of multiple use additives. In this regard, the above tendency could be studied with the cases of plasticizing additives. Not so much time has passed since the plasticizing additives on lignosulfonate basis have been in use, and those were estimated as unsurpassed at that time.

They brought the benefit of reducing the water requirement for concrete mix by 5 to15%, which, respectively, increased the durability of the structures. The XXI century has come and brought super- and hyper-plasticizers, being much more in daily use than conventional plasticizers. However, they are much more expensive …

In this regard, one issue should be considered: whether the conventional plasticizers have become so hopelessly obsolete and whether they could be employed, subject to the availability of more expensive but well-known substitutes? After all, these plasticizers are being produced to this day, in particular by BASF, which we sugest to study in order to answer this question.

Experimental program

Cements of Heidelberg Cement LLC CEM I 42.5 N (CEM 1), CEM I 52.5 N, (CEM 2) and CEM II A / S 42.5 N (CEM 3) and BASF plasticizing additives Master Rheobuild 1000 (based on naphthalenesulfonate, hereinafter referred to as SP1), Master Glenium116 (based on polycarboxylate ether, SP2), Master Glenium ACE 430 (based on polycarboxylate ester, SP 3), Master Pozzolith MR55 (based on lignosulfonate, SP4) were used in the experiment.

The water requirement and the timing of the setting of the cement mix were determined on a Vic device. The strength result on the hydraulic press PRG-1 was 50. The porosity was measured by hydrostatic weighing in kerosene. The frost resistance was measured by the accelerated method in a 5% NaCl solution [2].

Any study aimed at the selection of additives, involves preliminary testing of the cement paste with a modifier added. We need to find out proper water requirements to ensure certain normal consistency of any modified mixture. The normal consistency is the priority for the water requirement of the binder. The use of water-reducing additives would allow manufacturing of high-mobility cement (concrete) mixtures with a minimum water-cement ratio.

Following the recommendations of the manufacturer, the studies were carried out for each additive in the concentration range from 0.1 to 3%. The experimental data for CEM 1-CEM 3 are presented in Fig. 1.

Fig. 1: Change in the water requirement of cements in the presence of plasticizers:
a - CEM 1; b - CEM 2; c - CEM 3

It is known that the degree of reduction of the water-cement ratio with the increase in the concentration of plasticizing additives mainly depends on the type of additive and the type of cement.

The Cements the CEM 1 and the CEM 2 refer to the same type of cement, with the only difference being that the CEM 2 has a higher strength class. In Figures 1, a, b, corresponding to these cements, there are some differences in the performance of the same additives.

For example, the additives the SP 1 and the SP 3 are best synergized with the CEM 1. When using them, it becomes possible to reduce water requirements from 33 to 25% (more than 30% if compared with the no-additive composition). While for the CEM 2, the SP 2 and the SP 3 are the most effective, since they can reduce the normal consistency from 32 to 24.5 and 25%, respectively. Adding of the lignosulfonate components of the SP 4 in both cases showed approximately the same result, reducing the water requirement to no more than 27%. Moreover, while adding of this modifier over 0.7% of the binder weight, no noticeable improvements were achieved.

The performance fluctuation, as well as the best affinity of certain proposed additives can be explained by the mechanism of their performance. The mechanism of the plasticizing effect of the modifying additives applied is the adsorption of plasticizer molecules on the surface of cement particles with the formation of a so-called film that alters the ʒ-potential of the double electrical layer while simultaneously increasing the negative charge of the surface particles.

When an attempt is made to bring together similarly charged particles, their mutual repulsion takes place, which results in friction decrease in the cement-water suspension and eventual slowing down of the hydration process, followed by acceleration of the hardening processes. The latter can be explained by the fact that the adsorption layer of the additive on the surface of the cement particles is permeable to water, and the deflocculating (separating) nature of the plasticizer increases the contact of cement and water, which provides growth of hydrated apposition.

The highest performance of superplasticizers based on poly-carboxylates is explained by the combined effect of the above (electrostatic) and steric (spatial) effect. The steric repulsive effect is achieved by the phenomena of the side hydrophobic polyester chains of the poly-carboxylate molecule. The performance of this phenomenon depends on the size and types of charges of the side chains. Thus, the presence of large groups near the reacting atoms can prevent these atoms from converging, significantly slowing down the reaction.

When testing the CEM 3, containing 15% of blast-furnace granulated slag, the previously discussed regularities are partially left unchanged. Based on the data obtained with the cements the CEM 1 and the CEM 2, the range of the studied concentrations was narrowed to 1.5% by weight of the binder, since applying any extra amount of additives is not economically justified. The amounts of the water requirement of the CEM 3 with applied plasticizers are presented in Fig. 1, c.

As we can see, all the experimental dependencies for the studied cements look rather similar. Reduced normal consistence of the cement’s paste with applied modifying

additives will result in its setting time presented in the tab. 1. The setting times of the CEM 1 and the CEM 2 showed slight difference with the range of 5-10 min. Therefore, the general trends in the performance of these mixtures with applied additives, we suggest to consider the example of the CEM 2.

Table 1
The setting times The CEMENT 2 with additives

Additive	Setting time, min, with additives,%									
	0	0	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0	1,6	2,0	3,0
SP 1	BS**	50	55	55	40	50	45	55	65	100
	ES*	175	160	175	160	165	170	170	175	195
SP 2	BS	50	60	70	90	85	95	110	110	115
	ES	175	130	130	140	140	145	155	150	150
SP 3	BS	50	90	100	115	105	120	120	125	125
	ES	175	175	180	180	190	200	210	200	205
SP 4	BS	50	85	85	70	30	30	25	25	25
	ES	175	155	150	130	55	45	35	40	30

***BS-beginning of setting*
** ES -end of setting*

With an increase of the water-reducing component in the mixture, generally, the time of setting is slowed down, which is explained by the increased flowability of the mixture. An exception is made when applying of the SP 4, which, when more than 0.5% is applied, increases the setting of the cement paste in just 30 minutes from the moment of mixing.

The hydration timing of cement at the initial moment is influenced by adding of the SP 3. The beginning of setting slows down by more than an hour at a quantity just of 0.7%, which is unacceptable when setting concrete under negative temperatures. The unique effect is provided with the addition of SP 4. With an increase of the latter in the composition moderate setting is observed and then after adding it over 0.7% of the composition, an abrupt acceleration of the mix setting is obtained.

This additive has a complex property and, together with the water-reducing effect, causes cement setting acceleration. The obtained results can be explained by the fact that this additive, entering the mixture together with the mix water is rapidly adsorbed on the surface of cement particles and, having a deflocculating result, practically instantaneously begins to dissolve in water. This gives a large contact of cement with water and, as a result, the acceleration of the hydration process. Some other additives dissolve in the water much slower, resulting in slowing down of setting.

The setting of the CEM 3 containing additives generally works identically to the CEM 1 and the CEM 2 with the only difference that the CEM 3 cement itself (without additives) is set faster than the CEM 1 and the CEM 2: the start of setting is achieved in 30 minutes and ending in 100 minutes time.

The obtained results show that when using plasticizing additives it is possible to reduce the water requirements by 5 to 30%, depending on the composition [3].

Based on the obtained results of determining the proper consistence and setting time for each cement, optimal concentrations of additives were determined (tab. 2). With further studies of the strength properties, only these optimum additive concentrations were considered.

Table 2
The optimal composition of plasticizing additives in cements

Cement	Additive content, %			
	SP 1	SP 2	SP 3	SP 4
CEM 1	0,5	0,7	0,5	0,7
CEM 2	0,5	0,7	0,7	0,7
CEM 3	0,7	0,5	0,7	0,5

Both the type of cement determine the kinetics of cements setting with additives and the type of additives applied (Fig. 2).

Fig. 2: Kinetics of cementation of cements CEM 1 (a), CEM 2 (b) and CEM 3 (c). Compressive strength

In the case of slag-containing cement (Fig. 2, c), the most effective additive proved to be the SP1. Adding of the SP1 provided an increase in strength by more than 55%, compared to the composition without a plasticizer. In addition, all plasticized compounds except for the SP4 obtained an accelerated rate of getting its strength even at the earliest setting time.

After establishing the strength properties of the cement stone with additives, its structural properties (porosity) were determined. Additives / plasticizers, while reducing the water requirement of the cement mix, must undoubtedly reduce the number of pores as well.

It is known that only 25% of the mixing water reacts chemically with cement [4]. Approximately the same amount of water is in a physically bound state with cement. The remaining (up to 50%) water is necessary to ensure the workability of the mix. However, at the same time, capillary pores (0.1 to 1 μm in size) are formed, which are known as the most deleterious disadvantage. This disadvantage can bring a decrease in the strength and durability of structures based on cement binders (for example, in the case of variable freezing and thawing on the structure). The reduction in the amount of mixing water contributes to the formation of the structure of the structure with the least number of pores, which is confirmed by the experimental data in the tab. 3, 4.

Table 3
Porosity of the cement stone the CEM 1

Porosity of cement stone aged, days	Additive to cement				
	-	SP 1	SP 2	SP 3	SP 4
1	12,7	14,6	13,8	14,2	14,5
28	9,6	8,2	6,7	6,7	8,0

Table 4
Properties of solidified cements

Additive	Content, %	Porosity,%, cement, hardened 28 days			Frost resistance, Ks, cements after 30 cycles of alternating freezing and thawing		
		CEM 1	CEM 2	CEM 3	CEM 1	CEM 2	CEM 3
-	-	9,9	9,1	10,4	0,85	0,87	0,70
SP1	0,3	8,0	7,6	8,2	0,88	0,88	0,80
	0,5	8,2	6,0	5,5	0,96	0,96	0,84
	0,7	8,1	6,3	6,0	0,90	0,90	0,85
SP2	0,3	7,3	5,8	6,5	0,98	0,98	0,88
	0,5	6,7	5,8	6,3	0,99	0,99	0,89
	0,7	6,6	5,7	7,5	0,92	0,92	0,83
SP3	0,3	7,3	7,3	7,5	0,89	0,89	0,89
	0,5	6,7	7,7	6,1	0,97	0,97	0,87
	0,7	6,6	7,5	5,9	0,96	0,96	0,80
SP4	0,3	7,2	7,0	7,2	0,95	0,95	0,75
	0,5	8,0	8,1	7,7	0,92	0,92	0,75
	0,7	7,8	8,0	8,0	0,99	0,99	0,79

Adsorption of plasticizing additives on cement grains leads at an early stage to a slowing down of the hydration processes, which causes an increase in the porosity of the cement stone, being set for 1 day (see Table 3). However, over time, the speed of hydration increases. Consequently, the more the degree of cement hydration is, the more gel forms and the smaller amount is left on the capillary pores [5]. Thus the cement stone, plasticized with additives, obtains by 15 to 50% less porosity, compared to the no-additive mix.

The study of the texture showed that the large volume and the size of macropores characterize the cement stone of the CEM3. It is the pore fluid found in the macropores when frozen that gives the worst wedging effect on the walls of the pore, thus destroying the integrity of the structure. However, the use of plasticizing additives enable the pores to get closed with the products of hydration, i.e. weakly crystallized calcium hydrosilicate crystals and needle-like ettringite crystals (Fig. 3). As a result of the above, the porosity is reduced.

Table 4 shows that the cement stone of the CEM 3 with plasticizers is much denser. The advantage of these additives applied on this type of cement is slightly more bigger than in other cements. Thus, by using the proposed additives, it becomes possible to reduce the porosity of the CEM 3 by almost 50% of the no-additive one, and for the CEM 1 and the CEM 2 it can be obtained by no more than 30%.

a b

Fig. 3: Closing of pores in cement stone the CEM 3 (28 days of setting):
a - without additives; b - with 0,7% of the SP 2 additive.

The concept of porosity is inseparably connected with the notion of frost resistance. The frost resistance of cement is its ability to maintain strength and serviceability under the effect of alternating freezing and thawing in a saturated state. The frost resistance test was carried out by the accelerated method in a 5% solution of NaCl after 30 cycles of alternating freezing and thawing. The values of the frost-resistance coefficients, showing the ratio of the strength of the reference samples brought to cyclic freezing-thawing to the strength of the control, is shown in tab. 4.

The advantage of the modified compositions over the no-additives cements is obvious, since after 30 cycles of alternate freezing-thawing the coefficient of frost resistance K_s notably increases. Moreover, if the non-additive composition of the CEM 3 is not frost-resistant, then with the advantage of plasticizing additives all the compositions are characterized by a frost-resistance brand F200.

The analysis of the obtained results shows that the frost resistance of cements strongly depends both on the type of cement used and on the type of plasticizer and its composition. By varying the amount of additive to any given cement, it is possible to significantly increase the frost resistance of cements and concretes.

3 Conclusions

The analysis of the obtained results shows that by using of the studied plasticizing additives (with their content of 0.3-0.7%), the strength of the cement stone becomes higher, its porosity decreases, which results in its frost resisting performance. This is relevant to a our country's typical climate, with rather long winter periods, in contrast to the hot summers. In addition, the studied additives are multi-functional, and this allows choosing the right additive with certain compositions for various mixes and concretes. Also one should not forget about the additives based on lignosulfonates, which are much more cheaper than polycarboxylate esters, but still their performance is not worse than of the former.

References

[1] Potapova E.N. *History of the technology of knitting materials*. - M .: RCTU them. D. I. Mendeleyev, 2014. - 152 p.

[2] GOST 10060-2012 *Concretes. Methods for determination of frost-resistance*

[3] Korchunov, I. V., Torshin, A. O., Kurdyumova, S. E., Dmitrieva, E. A. and Potapova E. N., *Influence of effective water reducing admixtures on properties of cement*, Dry Plasters and Mortars, (2017), 2, pp. 42-46.

[4] Stark, J. and Wicht, B., *Durability of concrete*, translation from German, A. Tulaganov, edited by P. Krivenko. Kiev, Oranta, 2004, P.200-248.

[5] Taylor H. *Chemistry of Cement*. - Moscow: Mir, 1996. - 560 p.

Autors:

Prof. Dr. –Ing. habil Ekaterina Potapova 55pen@mail.ru
Master Ivan Korchunov
Bachelor Svetlana Perepelicina
D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia
ul. Gerojew Panfilowzew 20, korp.1, str.4
125480, Moskau, RF

Usherov-Marshak A.V., Kabus A.V., Rachkovskyi A.V.

Concrete admixtures – functionality and compatibility with cement. Quantitative evaluation.

1. Introduction

Modern concrete, concrete of a new generation – these terms refer to technological breakthrough, high performance and greater diversity of the leading building material used by humanity [1-3]. The sphere of concrete application is expanding. In this respect, it is worth mentioning self-compacting, self-healing, self-cleaning, transparent and other types of concrete. Computer-aided additive 3D technologies of manufacturing concrete structures are also on the rise.
Admixtures play a considerable part in concrete performance. They all differ in their composition and action mechanism. Admixtures largely predetermine the final outcome of technological solutions on every stage of concrete life cycle [1, 5].
However, there is a lack of methodology behind the quantitative assessment of the efficiency of admixtures, their compatibility with different types of cements, etc. This technological conundrum is aggravated by the complexity of concrete and admixtures themselves. One of the possible solutions to these new problems is to develop a system of fundamental principles of modern concrete studies. Partially, on the initial stage, this approach was considered by the authors of the present paper at IBAUSIL – 2012 and 2015 [6, 7]. The main focus was made on the functionality and the possibility of continuous functional kinetic monitoring of the influence of admixtures on the process of cement hardening within the framework of concrete-related informational technologies.

2. Main concepts and terms
2.1. Reconsidering functionality

Function (from Latin *function* meaning "executing", "actualization", "activity") as a term is treated differently in different spheres of science and technology. From the technological point of view, it refers to the purpose of various components, concrete mixes, and concretes characterized by certain technological effects and properties. From the physical and chemical point of view, function refers to all phenomena and the changing properties of concrete mixes, as well as those of the fresh and hardened concrete. As far as technology is concerned, everything seems to be obvious. For example, concrete admixtures are considered to be the bearers of regulated functions and are classified by their application and the measure of the achieved primary and/or additional technological effects [5].
Functionality refers to the ability of certain components, of a concrete mix or of concrete as such to perform one or several functions. The performance potential determines the efficiency of compounding technological solutions.
Multifunctionality refers to the ability to perform a number of functions without failure under the influence of inner and outer factors.
Functioning refers to the organized process of performing all the required functions on every stage of concrete life cycle.

2.2. High performance as the main concept of modern concrete

The concept of High Performance Concrete (HPC), as it is well known, was proposed by prof. P.C. Aitcin in the late XX century [4]. The concept deals with high performance components, efficient admixtures, concrete mixes and concrete. According to [8], HPC is commonly understood as concrete with a high cumulative effect of workability, homogeneity, strength, density, resistance and durability. This definition illustrates the philosophy of modern concrete.
The term "*performance*" has a number of definitions. It can be understood as productivity, effectiveness, implementation, realization, action and function. In our opinion, the letter definition corresponds to the technological nature of concrete on the conceptual and phenomenological level.
Despite the terminological ambiguity, the range of HPC is constantly expanding (tab. 1).

Tab. 1:
Types of High Performance Concrete

Name	Abbreviation
High performance concrete	HPC
Very high performance concrete	VHPC
Ultra-high performance concrete	UHPC
Super-high strength high performance concrete	SHSHPC
Self-compacting high performance concrete	SCHPC
Lightweight aggregate high performance concrete	LWAHPC
Fiber reinforced high performance concrete	FRHPC

In recent years, HPC oriented at the total aggregate of top functions of concrete is being transformed in the concept of Defined Performance Concrete (DPC), according to which all the pre-defined performance characteristics are achieved but not limited to certain measures.

2.3. Principles of concrete science

The technological novelty of concrete in the XXI century calls for a common system of methodological principles. The cross-disciplinary nature of concrete science is based on the adaptation of principles, laws, and rules borrowed from fundamental research, whose application is limited to the heterogeneity of disperse systems and the overlapping effects in the course of basic interaction of components.
Principle [from Latin *principium* meaning "basis", "beginning"] refers to the fundamental truth, initial condition, uniformity of knowledge applied to the sphere of science and technology in question.
It is proposed to group the principles of concrete studies according to their implications in three different blocks (tab. 2).

Tab. 2:
Principles of concrete science

Block	Principle
Physico-chemical	Thermodynamic – self-regulation of functions Thermokinetic – continuity of functions
Technological	Functional compatibility Technological efficiency
Information-methodological	Symmetry of technological information Uniformity of terms and concepts

Principle of self-regulation guarantees that in accordance with the second law of thermodynamics the hardening process is performed without external supply of power due to the minimization (release) of free energy on the boundary surfaces of solid, liquid, and gaseous phases.

Self-regulation is the function determined on the stage of selecting the components for the concrete. Virtually all mineral and organic binding materials are self-regulating substances. In this respect, admixtures are powerful tool for the self-regulation of rheological properties and hardening processes, as well as for defined performance of concrete [5, 9].

Continuity principle stems from the general theory of interaction and refers to the unity of time, energy (temperature) and information about the process of hardening, structure formation, properties and maintenance of technological functions. From the physical-chemical point of view and considering the complexity of exploring and analyzing heterogeneous transformations in the course of cement and concrete hardening, it seems worthwhile to consider and analyze spontaneous processes with the help of phenomenological methods of thermokinetics.

Thermokinetic principle – physical-chemical macrokinetics is a phenomenological theory of speed and efficiency of energy conversion. It is based on the methods of calorimetry [10, 11].

Principle of functional compatibility refers to the possibility of using different components together, which is classified by different types of functions and parameters of compatibility. This principle guarantees the uninhibited performance of the pre-defined functions without failure on the part of the compatible components of concrete.

Compatibility of components of complex admixtures and compatibility of admixtures with cements has been subject of numerous research efforts over the past decades.

Principle of technological efficiency guarantees the efficiency of material, energy, and labor resources in the course of solving compounding and technological tasks. It has three interconnected perspectives – physical-chemical, technological, and technical-economical. They help to assess the efficiency on the stages of concrete manufacturing and performance. The role of admixtures in the technological efficiency is self-explanatory.

Principle of symmetry of technological information guarantees that various manufacturers and consumers of components, concrete mixes and custom concrete have the same ample information about the composition and properties for achieving the expected performance of the material in final products and structures.

Principle of uniformity of terms and concepts guarantees that concrete studies are well protected from ambiguous interpretations and groundless borrowing from related fields of knowledge.

2.4. Calorimetry – instrument for evaluation of the parameters of functionality

Calorimetry has been gaining increasing importances within the framework of science of cement and concrete technology over the past decades [5, 6]. Different types of calorimeters have been developed. Special standards have been established for assessing, modeling and monitoring the parameters of heat emission during the process of cement and concrete hardening under different temperature conditions. Attempts have been made to unite all the available information on heat emission and strength of concrete into a single informational complex "Maturity" [12].
Calorimetry centre for building materials studies in Kharkiv carries out research in three different directions [11, 13]:
- *thermokinetics* – obtaining and analyzing data about the speed and efficiency of heat emission of cement and concrete under the influence of various factors;
- *thermoporometry* – nondestructive evaluation of the pore structure of the cement rock within the concrete;
- *temperature-time monitoring* of concrete hardening.

Methods of isothermal, differential, semi- and adiabatic, as well as scanning calorimetry are used. Functional Kinetic Analysis (FKA) programs have been developed to analyze the influence of admixtures on the process of cement and concrete hardening [13].

3. Methodology and results

3.1. Functional kinetic analysis and the comprehensive assessment of the influence of admixtures

The previous reports made at IBAUSIL [6, 7] discussed the basics of implementing FKA in order to improve the efficiency of admixtures in concrete and assess their compatibility with cements. The effectiveness of FKA is supported by the physical-chemical premises. Admixtures of various nature and with different action mechanisms change the speed and efficiency of cement hardening. Together with many other external factors this can result in the asymmetry of technological information. On the phenomenological level the data obtained by calorimetry allow to assess the parameters of this influence with high accuracy and classify them by continuous kinetic schemes.

Common scheme	Type of influence	
	Acceleration	Retardation

Fig.1: Thermokinetics of cement hardening with admixtures

τ_i – duration of the inductive period; ΔT_{max} – max hardening intensity;

$T\tau_n$ – temperature-time indicator calculated in demanded time – n.

—— c – control sample; - - - - a – sample with admixture

Our previous works [13] defined three basic schemes, i.e. acceleration, retardation, neutral effect and 24 combinations of “acceleration-retardation”, “acceleration- neutral effect”. On the phenomenological level these schemes characterize the aggregate thermokinetic effect caused by admixtures. They define the basic kinetic parameters that are characteristic of the hardening process of most cements (fig. 1). Fig. 1 shows the supplemented variants of these schemes. The first case is about acceleration, when there is no inductive period, whereas the second case deals with retardation with a long inductive period (τ_i), however, the max hardening intensity (ΔT_{max}) is absent here.

3.2. Raw Materials

As an example that proves the efficiency of this approach, complex admixtures with opposing technological functions were studied. The first admixture was applied in massive hydrotechnical concrete to ensure the lasting mobility and low heat emission. The second admixture was applied in shotcrete and it significantly accelerated the process of setting and hydration on the very initial stage. Both complex admixtures were applied to obtain High Performance Concrete (HPC). Each complex consists of a number of functionally necessary components. The admixtures contain: polycarboxylate superplasticizer (SP); silica fume (SF); admixture that reduces concrete permeability by permanently sealing microcracks, pores and capillaries (PA); aluminium sulfate hydrate based setting accelerator (ASH).

CEM II/B-S 32,5 and fine-grained quartz sand were also used.

3.3. Results and discussion

The experiments was conducted by semi-adiabatic calorimetry on the samples cement-sand mortar 1:1,5, with the ratio of water to cement being 0,4. The temperature of the environment is 15 ^{0}C.

Admixture application depending on the mass of cement:

- complex 1 – 2%SP + 8%SF + 1%PA;
- complex 2 – 2%SP + 8%SF + 1%PA + 8%ASH.

Fig. 2: Temperature dependencies of hardening of mortars with complex admixtures
1 – control sample; 2 – complex 1; 3 – complex 2

The results of the experiments (fig. 2) proved the expected aggregate effects of the admixtures. Complex 1 which is supposed to retard hardening performs accordingly. Once it is introduced, the duration of inductive period increases from 5,2 to 17,2 hours. The basic max hardening intensity decreases from 4,4 to 3,8 ^{0}C, and the time it happens increases from 17 to 36 hours ("retarding" scheme). The accelerating complex eliminates the inductive period ("acceleration" scheme). The max hardening intensity of 13 ^{0}C appears in only 0,7 hours. Changes in the values of temperature-time index ($T\tau$) fully correspond to the kinetic schemes of influence on massive hydrotechnical concrete and shotcrete. Quantitative criterion-based assessment of the influence of admixtures is the result of the temperature-time monitoring. Data shown on fig. 3 indirectly prove the ability of complex admixtures to perform their predefined functions within the required time. Continuous thermokinetic information supplements the discrete data of physical and mechanical experiments of rheological properties, strength gain, etc.

Fig. 3: Changes in the criterion $k_{T\tau}$ over time
1, 2 and 3 – the same as in fig. 2.

4. Conclusion

The report provides the rationale for applying the physical-chemical approach to the assessment of the functionality of admixtures and their compatibility with cements.

Besides, the authors formulated the principles of modern concrete technology and demonstrated the results of the continuous functional kinetic analysis of the influence of admixtures on the process of concrete hardening, which prove the efficiency of this analysis.

References

[1] Neville W. Properties of Concrete. 5th ed., Krakow, PC, 2012. – 922 s.

[2] Collepardi M. The new concrete. Italy, 2006. – 421 p.

[3] Mehta P., Montero P. Concrete. Microstructure, Properties and Materials. 4th. ed., USA, 2014. – 655 p.

[4] Spiratos N. and oth. Superplasticizers for Concrete: Fundamentals, Technology and Practice. – Quebec, 2006. – 322 p.

[5] Lukowski P. Modifikacja materialowa betony. – Krakow, Polski cement. 2016. – 355 s.

[6] Usherov-Marshak A., Zlatkovskyy O., Kabus A. Evaluation the effectiveness of additions by isothermal and semi-adiabatic calorimetry // IBAUSIL.18. Intern. Baustof., Weimar. 2012. B.1 – pp. 1-0907–1-0914.

[7] Usherov-Marshak A.V., Kabus A.V., Mikheev I.A. Information system of continuous monitoring of the additions influence on cement system hardening // IBAUSIL.19. Intern. Baustof., Weimar. 2015. B.2 – pp. 2-527 – 2-533.

[8] Aitcin P.-C. High-Performance Concrete. – London: E&FN Spon, 1998. – 624 s.

[9] Gołaszewski J. Domieszki do betonu efekty działania ocena i badania. – Gliwice, 2016. – 263 s.

[10] Sarge St., Höhne G., Hemminger W. Calorimetry. Fundamentals, Instrumentation and Applications. – John Wiley & Sons, 2014. – 304 p.

[11] Usherov-Marshak A. Calorimetry of cement and concrete. – Kharkov, Fact, 2002. – 180 p.

[12] Concrete Heat Development: Monitoring, Prediction, and Management. ACI. SP-241. Ed. Wang K., Shindler A. – Atlanta, USA, 2007. – 142 p.

[13] Usherov-Marshak, A. V., Kabus', A. V. Functional kinetic analysis of the effect of admixtures on cement hardening // Inorganic Materials. – Vol. 52(4), 2016. – pp. 435-439.

Authors:

Prof., Dr. Eng. Alexander Usherov-Marshak a.v.usherov@gmail.com
P. Eng. Alexey Kabus
P. Eng. Alexander Rachkovskyi
Kharkiv National University of Civil Engineering and Architecture
Sumska street, 40
61002 Kharkiv, Ukraine

M.R. Bekmansurov, G.I. Iakowlev, A.F. Gordina, , Fischer H.-B., Zykin D.A., Karpova E.A., Ambaryan A.M.

The researching of complex binders based on calcium sulfate and crushed gas silicate concrete

1. Introduction

The paper presents possible ways of utilizing the waste produced in the production of cellular gaseous silicate blocks, which are formed during the cutting of the "crust" during form stripping. The developed compositions include, along with gypsum binders, ground gas silicate concrete and quicklime. Compositions based on calcium sulfate are characterized by improved physical and technical properties, including increased strength, medium density and reduced water absorption compared to the control composition. The developed material has good vapor and gas permeability, increased thermal insulation characteristics, fireproof, has sufficient strength for the manufacture of products in the form of structural and thermal insulation boards and blocks. At present, the problem of recycling industrial waste is rather acute, for storage of which a significant amount of funds and alienated territories are spent. Therefore, topical and demanded are developments based on a partial or complete replacement of components for the production of traditional materials for raw materials, which is a multiple-tonnage production waste. So, when storing waste in the production of cellular gas silicate blocks located in the territory of the Udmurt Republic, a considerable area is occupied by a hunchback made of gas silicate, which is cut off by the production of finished blocks. The processing of these unclaimed wastes of production of cellular autoclave gas silicate requires low energy costs and contributes to reducing the ecological burden on the region, and will also allow obtaining efficient building materials. The composite binder considered on the basis of gypsum and gas silicate has a high potential for using in the production of piece products for low-rise construction.

2. Raw materials and experimental program

As a binder used normally hardening gypsum G-4 by the "Prikamsky gypsum company" (Perm), corresponding GOST 125-79 which was mixed with ground "crust", formed at cutting of gas silicate blocks on the Izhevsk factory cellular concrete. As an alkaline activator quicklime 3 grades was used. For the preparation of gypsum samples, standard steel forms with dimensions of 40 × 40 × 160 mm were used. The molded samples were kept in molds for 90 minutes and then stored at a temperature of T = 20 ° C for 14 and 28 days at normal humidity. The strength tests were on a PGM-100 hydraulic press with an allowable load of 100 kN and a loading rate of 0.5 MPa / s in accordance with the requirements of the standard.
The macrostructure of the samples was examined using a USB-microscope Polypower USB and a scanning electron microscope JSM.

The analysis of the materials by infrared spectroscopy was carried out on the IRAffinity-1 IR-Fourier spectrometer manufactured by Shimadzu in the frequency range 4000 ÷ 400 cm-1.

3. Results and discussions

3.1 Physical and Mechanical Testing

To obtain samples, the crest of gas silicated concrete was preliminarily crushed through a laboratory jaw crusher SH.D.6, after which it was subjected to grinding on disk eraser ID200. The resulting powder was sieved through a No. 0.315 sieve. Then, the gypsum binder, ground gas silicated concrete was mixed with the addition of ground quicklime. Fig. 1 presents the results of physical and mechanical tests for the strength and bending of beam samples with different ratios of the components used.

Fig.1 Compressive strength and flexural strength of gypsum and gas silicate samples (90 - gypsum content, 10 - content of crushed aerated concrete, in %)

According to the results of mechanical tests, the optimum ratio of gypsum and ground aerated concrete in the composition is 80% of gypsum and 20% of aerated concrete. This ratio gives an increase in strength indicators by 37% and 44% (respectively, the compressive strength and flexural strength). Modification of the composition with quicklime in a concentration of 1 to 5% of the mass of the gypsum binder showed the results shown in Fig. 2.

Fig.2 Compressive strength and flexural strength of gypsum and aerated concrete samples with the addition of lime (80 - gypsum content, 17 - aerated concrete content, 3 - lime content,%)

The optimum concentration of lime in the composition is 3% of the mass of the gypsum binder. This modification resulted in an increase in strength by 10% relative to the composition including gypsum and ground gas silicate, and the total compressive strength index by 50% and the flexural strength by 59% relative to the control sample. Pic. 3 shows the macrostructure of the surface of samples made of gypsum binder and ground aerated concrete with the addition of 3% lime.

а) б) в)

Fig. 3. Macrostructure of the composition at 200x : a-control sample, b-sample based on gypsum binder and ground aerated concrete, c-sample based on gypsum binder, ground aerated concrete and lime

It is noted that the macrostructure of the modified samples (Fig. 3b, c) is less porous and less defect.

Investigation of the microstructure under a scanning electron microscope showed a compaction of the structure of the composition (Fig. 4)

а) б) в)

Fig.4 Microstructure of the samples (a is a sample based on gypsum binding and ground aerated concrete 5000x, b is a sample based on gypsum binder, motor gasconcrete and lime 5000x, c is a sample based on gypsum binding, gascrete and lime 20000x)

The IR spectral analysis of the modified ones is shown in Fig. 5. By the displacement of the region lines, one can speak of the formation of new formations based on calcium hydrosilicates, which was confirmed by studying the microstructure of the composition. In Fig. 4c, intercrystalline pores filled with lamellar neoplasms corresponding to low-basic calcium hydrosilicates are noted.

a) b)

Fig.5 IR spectras of images (a-sample based on gypsum and gas-rocket b - sample based on gypsum and gas silicate concrete with the addition of lime)

Infrared spectra allow us to determine the group motion in molecules associated with different characteristic frequencies and, thus, it becomes possible to estimate the frequency shifts when the intramolecular environment

of a group changes. The shifts of the absorption lines and their intensity make it possible to judge the formation of new compound compounds. It is established that the intensity of the absorption lines corresponding to the sulfate group (SO4) and water (OH group and H2O) is almost unchanged. At the same time, with the addition of ground aerated concrete in combination with lime, strong frequency shifts corresponding to SO42- ions are noted, which are explained by the fact that ground aerated concrete containing calcium hydrosilicates in combination with air lime takes a direct part in the formation of the binder structure, filling the space between the gypsum crystals , which leads to an increase in the mechanical characteristics of the composition.

Conclusions

In developing the composition based on gypsum binder with the addition of waste products of gas silicate concrete and air lime, a significant improvement in strength characteristics was noted (an increase in the compressive strength of 50% and a flexural strength of 59% relative to the control sample). The change in strength is due to the compaction of the structure of the gypsum composition with calcium hydrosilicates present in the composition of the waste products of cellular gaseous silicate. The use of waste produced in the production of cellular concrete, will reduce energy costs for the production of gypsum products and improve the environmental situation in places of storage of man-made materials.
The work was carried out within the framework of the State task commissioned by the Ministry of Education and Science of Russia (project 16.7823.2017 / 7.8).

References

1. Белов, В.В.; Бурьянов, А.Ф.; Яковлев, Г.И. [и др.] 2012. *Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция*: монография. Бурьянов А.Ф. (ред.). М.: Изд-во Де Нова. 196 с.
2. Волженский, А.В.; Буров, Ю.С.; Колокольников, В.С. 1979. *Минеральные вяжущие вещества: (технология и свойства)*. М.: Стройиздат. 477 с.
3. Бессонов, И.В.; Ялунина, О.В. 2014. Экологические аспекты применения гипсовых строительных материалов, *Строительные материалы* 2: 11–13.
4. Федорчук, М.Ю. 2003. *Техногенный ангидрит, его свойства, применение*. Томск: ТГУ. 108 с.
5. Бурьянов, А.Ф.; Колкатаева, Н.А. 2008. Перспективы использования гипсовых и ангидритовых вяжущих для устройства стяжек полов, *Труды Международной научно-технической конференции «Стройкомплекс-2008»*, 15-17 января 2008, Ижевск, Россия. С. 160-163.
6. Пат. 2016872 Российская Федерация C04B 28/14 (1990.01), C04B 11/06 (1990.01). Композиция для изготовления строительных материалов /

Баталин Б.С., Москалец Н.Б., Сеньков А.Н., Овчинникова В.Ф.; заявитель и патентообладатель Пермский политехнический институт. Заявлено: 27.06.1991; опубликовано: 30.07.1994.
7. Халиуллин, М.И.; Алтыкис, М.Г.; Рахимов, Р.З. 2003. Разработка высококачественных сухих отделочных смесей для штукатурных работ на основе ангидритового вяжущего, *Вестник ВРО РААСН* 1: 49–54.
8. Vlad, D.; Zouaoui, N.; Kambia, M.; Plank, J. 2006. Zur Wechselwirkung von Polycarboxylat – Flieβmitteln mit sulfatisch angeregtem REA-Anhydrit, In 16. Internationale Baustofftagung «Ibausil», 20-22 September 2006, Weimar, Germany. Band 1: 759–766.
9. Бурьянов, А.Ф.; Колкатаева, Н.А. 2008. Перспективы использования гипсовых и ангидритовых вяжущих для устройства стяжек полов, *Труды международной научно-технической конференции «Стройкомплекс-2008»*, 15-17 января 2008, Ижевск, Россия. С. 160-163.
10. Бондаренко, С. А. 2008. *Модифицированное фторангидритовое вяжущее и строительные материалы на его основе*: автореф. канд. дис. Челябинский гос. ун-т. 21 с.
11. Королев, Е.В. 2014. Нанотехнология в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития. *Строительные материалы* 11: 47–79.
12. Яковлев, Г.И.; Первушин, Г.Н.; Крутиков, В.А. [и др.] 2008. Газобетон на основе фторангидрита, модифицированный углеродными наноструктурами. *Строительные материалы* 3: 70–72.
13. Yakovlev, G.; Khozin, V.; Polyanskikh, I. [и др.] 2014. Utilization of blast furnace flue dust while modifying gypsum binders with carbon nanostructures, *Procedia Engineering 9th International Conference „Environmental Engineering“*, 22-23 May 2014, Вильнюс, Литва.
14. Jakowlew, G.; Keriene, J. 2000. Fluoranhydritverbundwerkstoffe fuer den Fliessestrich, In: 14 Internationale Baustofftagung “Ibausil”, 20-23 September 2000, Weimar, Germany. Band 2: 871-879.

Autors

Aspirant M R Bekmansurov
Milan.bekmansurov@gmail.com
Izhevsk State Technical University
Student St.,7
426069 RU

Plugin A.A., Fisher H.-B., Borziak O.S., Iefimenko A.S.

Increasing the Water-Resistance of Gypsum Materials Using Polydisperse Mineral Additives

1. Introduction

Gypsum materials are ecologically friendly construction materials that are characterized by good physical, mechanical and thermotechnical properties and a high longevity. However gypsum cementing agents are not waterproof and it is explained by a rather high dissolution of gypsum dihydrate, in particular 2.04 g/l at 20°C and also by the water penetration between the gypsum crystals, water adsorption on their surfaces and the wedging pressure that results in the rupture of crystal contacts. It restricts the field of application for gypsum materials to dry service conditions. Therefore, an increase in the water resistance is a vital problem the solution of which will extend the field of application of gypsum materials.

Today many technologies are available for an increase in the gypsum water resistance [1-4]. These are a decrease in the water-gypsum ratio, the use of polymer additives, impregnation and hydrophobization of the surfaces of gypsum stone and also addition of active mineral additives to the cementing agent that provide hydraulic properties for it forming insoluble compounds during the hydration and also microfilling additives that enable the formation of the dense structure of gypsum stone. According to [2-6], the addition of mineral additives is considered to be the most effective and simultaneously inexpensive approach to an increase in the water resistance of the construction gypsum.

It is known [7, 8], that physical-&-mechanical and hydrophysical properties of inorganic binder-based materials are defined by electroheterogenous contacts between the particles with opposite surface charges. These contacts are peculiar for Portland cement hydration products and provide the structure strength and water resistance due to the electrostatic attraction of double electric layers of the particles. Air-setting binders consist of the elements that have similar surface charges, therefore their strength and water resistance are defined by electrohomogeneous contacts with a weak intermolecular interaction.

Structure formation processes in the gypsum stone can be regulated by the addition of the filling materials of a different composition and the dispersion degree [2-6]. Scientific papers [2, 3] recommend to add different filling materials and microfillers to the gypsum composition that have appropriate electrosurface charges to create strong and water-resistant electroheterogeneous contacts. The paper [3] describes conventional (idealized) diagrams (the models) of gypsum structures with additives and it substantiates the feasibility of addition of the filler to the gypsum whose particles have negative surface charge and an average size higher than that of gypsum crystals. The milled granulated blast-furnace slag can be used as a filler of this type. To prevent the dissolution of the end faces of gypsum-dihydrate crystals the scientific paper [3] recommends to add the microfiller that also has negative surface potential and an average particle size within 0.2 of the average size of filler particles.

Over the last years many scientific papers were written that experimentally proved the opportunity for an improvement of physical and mechanical properties of gypsum and other mineral binders due to the addition of mineral additives that are attributed to nanodisperse additives as for their dispersion degree [9, 10]. However, we failed to find a convincing explanation of the mechanism of their action.

The research objective was to reveal a mechanism of the influence of mineral additives including nanodisperse additives on the structure formation and water resistance of gypsum using for example milled granulated blast-furnace slag and nanodisperse alumina.

2. Materials and Research Methods

A mechanism of the influence of mineral additives, including nanodisperse additives on the structure formation and water resistance of gypsum was analyzed by the theoretical research simulating the gypsum stone structure with mineral additives taking into account the surface charge of gypsum crystals, slag grains and nanodisperse alumina particles.

To carry out experimental investigations we used the gypsum of a construction grade G-10 (hereinafter referred to as the gypsum), milled granulated blast-furnace slag from the Mariupol Metallurgic Works (hereinafter referred to as the slag), and the nanodisperse alumina. Slag grains have a negative surface charge and nanodisperse alumina particles have a positive charge.

To confirm theoretical research data we carried out electronic and microscopic investigations of the structure of gypsum stone with mineral additives. For this purpose gypsum stone specimens were fabricated varying the content of gypsum G in the range of 100 to 20% and that of the filler, i.e. the slag (the filler F) in the range of 0 to 80%, and that of the microfiller, i.e the nanodisperse alumina (subfiller SF) in the range of 0 to 6%. Gypsum stone specimens were used to make cleavages that were studied using the scanning electron microscope (SEM) Philips XL 30 ESEM-FEG at F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde of Bauhaus-Universität Weimar. Electron microscopic images were obtained at the voltage of 15kV with the magnification of ×300, ×1000 and ×2000.

To study physical and mechanical properties beam specimens of 40x10x10mm were fabricated using the mixture of components to define the compression strength in the dry and water-saturated state and the water resistance coefficient was also calculated. The following dependences were analyzed, in particular the dependence of the normal density of gypsum paste on the water-solid ratio, the dependence of the compression strength in the dry and water-saturated state and the water-resistance coefficient on the content of slag, nanodisperse alumina and the water-solid ratio.

3. Research Data and the Discussion

The papers [2, 3, 5, 6, 8] state that the main structural elements of the gypsum dihydrate are long prismatic crystals. The electron microscopic research data [2, 5, 6, 8] and theoretic computations of an equilibrium size of the beams [11] show that the size of the lengthwise and end faces of gypsum-dihydrate crystals is equal to 12.5 and 2.5 μm, accordingly.
According to [5] an average equilibrium electrosurface potential of calcium sulfate dihydrate is $\psi^{P}_{E\Pi} = 0.084$ *V*, which agrees with experimentally defined value of electrokinetic ς-potential of 29 *mV*. However, taking into consideration the package crystal structure of the gypsum-dihydrate [11] it was established in [5] that the faces of its crystalline hydrates have a sign-opposite electrosurface potential and an appropriate surface charge; the longwise faces have a positive charge and the end faces have a negative charge. For lengthwise faces of the crystal block the equilibrium electrosurface potential is equal to the absolute potential of $\psi^{P}_{E\Pi} = \psi^{0}_{E\Pi} = 0.1$ *B*, which is conditioned by the exposure of the face of packages on the surface and unavailability of free water in them. The packages are not exposed at the end faces and these have the equilibrium potential of: $\psi^{P}_{E\Pi} = \psi^{0}_{E\Pi} - 0.059pH = -0.31$ *V*. It is confirmed by the fact that gypsum crystals form very often the clusters with a strong contact between the end face of one crystal and the lengthwise face of another crystal that is the electroheterogeneous one [5].

Taking into consideration the shape of crystals the gypsum stone strength is mainly conditioned according to [8] by electrohomogeneous contacts between the similarly charged lengthwise crystal faces with one common layer of counterions SO_4^{2-}. During the gypsum hydration process these contacts are compacted reaching the state when water molecules become the monolayers that are strongly interfaced with the surfaces of gypsum particles. However, during the water saturation the decompaction of electrohomogeneous contacts [8] occurs due to the dilution of counterions by the osmatic water pressure and it defines a low water resistance of the gypsum. In addition, crystalline hydrates are mainly dissolved at the crystal corners and edges [4] due to the lateral repulsion [7]. Gypsum stone corners and edges of the end faces are accessible for water and it is one more reason for a low water resistance.

Proceeding from the above, conventional diagrams described in [3] fail to cogently reveal a mechanism of influence of mineral additives on the gypsum water resistance. New data on the sign-opposite surface charge of the faces of gypsum crystalline hydrates allowed for the improvement of conventional diagrams of the structure of gypsum stone with mineral fillers (Fig.1). Fig. 2 shows electron microscopic images.

Fig. 1: Conventional diagram for the gypsum stone structure (G) with the filler (F): *a* – with the rational gypsum and filler content ratio; *b* – with the gypsum semi-hydrate deficiency; *c* – microfiller with a negative surface charge (SF^{-}); *d* – microfiller with a positive surface charge (SF^{+})

Fig. 2: Electron-microscopic images of the surface of cleaved gypsum-slag stone S/(G+S)=0.4; *a, c, e* – without the microfiller; *b, d, f* – with the microfiller – the nanodisperse alumina, MF=0.02. ×300 (*a*, *b*), ×1000 (*c, d*), ×2000 (*e, f*)

Fig. 1 *a, b* gives diagrams of the structure of gypsum stone with the filler with a negative surface charge. The lengthwise faces of gypsum dihydrate crystals are adjacent to the surface of filler grains forming electroheterogeneous contacts with them and it agrees with electron microscopic images in Fig. 2 *c-f*. In the case of rational quantitative gypsum and slag ratio a rather dense structure of the gypsum dihydrate crystals is formed and these crystals are adjacent to each other under wide angles

forming electroheterogeneous contacts (Fig. 1, *b*). The EMIs (Fig.2 *c-f*) show mainly particularly this mutual arrangement of crystalline hydrates. However, we should expect the formation of pores (P_0 in Fig 1, *a*, *b*) in the center of intergranular spaces between the slag grains that are accessible for water and for dissolution of the crystals at their ends. In the case of deficiency of gypsum dihydrate the pores can also be formed in the interlayers between the filler grains (P_1 in Fig.1, *a*), degrading thus the stone water resistance. The availability of such round pores can also be seen on EMI of the stone without the microfiller Fig.3 *a, c*.

Addition of microfiller with a negative surface charge [3] or the polyfraction filler results in the filling of gypsum pores P_1 with microfiller particles (Fig. 1, *c*), the reduced porosity and an increased water resistance. However, these particles fill no pores P_0, the surface of which was formed by the most water-vulnerable end faces of crystalline hydrates, therefore the water resistance is increased restrictedly.

Addition of the microfiller with a positive surface charge (the nanodisperse alumina) results in the filling of pores P_0 with microfiller particles (Fig. 1, *d*) considerably increasing the water resistance. It is confirmed by a lower amount of pores on the EMIs of gypsum stone with the filling material and microfiller and the availability of spherulite clusters on them formed by gypsum dihydrate crystals that could be formed around microfiller particles as the center of crystallization (Fig. 2 *d, f*)

The results of theoretical and electron-microscopic research were also confirmed by the research data obtained for the strength and water resistance of gypsum stone with mineral additives. According to the obtained data the specimens with the addition of nanodisperse alumina showed the maximum values of strength and water resistance [12].

Fig.3 gives the dependences of compression strength for the dry and water-saturated states and also the water resistance coefficient of the gypsum and slag composition on the slag content S/(G+S) and water-solid ratio W/S. Fig.3 shows that the compositions with W/S=0.24 have a maximum strength. However this W/T ratio makes the mixture technologically unfeasible [12]. It was established that the gypsum-slag paste has normal density at W/S=0.36. The composition with S/(G+S) =0.2 and 0.4 has the best strength indices, and the composition with S/(G+S)=0.4 has the best index of the water resistance coefficient. For further investigations of the influence the microfiller content has on the strength of gypsum-slag composition the mixture content was prepared as S/(G+S) =0.4 and W/S=0.36.

Fig.4 shows the dependence of strength of the dry gypsum-slag composition and its water-resistance coefficient on the microfiller content and it can be seen that the nanodisperse alumina considerably increases the strength of gypsum-slag composition in its dry state approximately by 60% for the microfiller content MF/(G+S) 0.02 and 0.06 and by 9% for MF/(G+S)=0.04. If the microfiller is added in the amount that exceeds 0.02 the water-resistance coefficient will be increased.

Hence, in order to increase the water resistance of the construction gypsum it is reasonable to add the filler to it that has a negative surface charge in the combination with the microfiller with a positive surface charge. The filler provides the structure formation of the gypsum stone as a composite material and the microfiller provides the filling of intergranular spaces between the structure formation particles by dense clusters – spherulites consisting of the crystals of gypsum-dihydrate. Such a structure is characterized by a maximum possible amount of electroheterogeneous contacts and the filling material in combination with the microfiller provides a maximum protection for

the gypsum-dihydrate crystals, especially their end faces, preventing their contact with water and their dissolution.

a) *b)*

c)

Fig. 3: Dependence of the strength of dry (*a*) and water-saturated (*b*) gypsum stone and the water resistance coefficient (*c*) on the slag content S/(G+S) and the water-solid ratio W/(G+S)

Fig. 4: Dependence of the strength of dry gypsum-slag stone on the microfiller content.

4. Conclusions and Recommendations

It was established using simulation data of the structure of gypsum stone with mineral additives taking into consideration the electrosurface charges of slag and nanodisperse alumina and the experimental data, including those of electron microscopic research that in order to increase water resistance of the construction gypsum it is reasonable to add the filling material with a negative surface charge (slag) and the microfiller with a positive surface charge (nanodisperse alumina). These provide the formation of the dense structure of gypsum stone as a composite material with a maximum possible amount of electroheterogeneous contacts in which the gypsum–dihydrate crystals, especially their end faces have a maximum protection preventing their contact with water and their dissolution.

Fig.5: Dependence of the water-resistance coefficient of gypsum-slag stone on the microfiller content.

References

[1] Dvorkin L., Dvorkin O., Myronenko A. [et al]: Modified gypsum and sulphate-slag binders and materials based on them (Modyfikovani hipsovi i sulfatno-shlakovi viazhuchi ta materialy na yikh osnovi). Rivne: NUWEE, 2011.

[2] Sanytsky M., Fischer H.-B., Korolko S.: Modified composite gypsum binders based on phosphogypsum. 16 Internationale Baustofftagung (2006). Band 1. P. 875-882.

[3] Plugin A.A., Plugin O.A., Fisher H.-B., Shabanova G.N.: Increase of gypsum water resistance by mineral additives. 1 Weimarer Gipstagung (2011). N P21. P. 435-443.

[4] Plugin A.N., A.A.Plugin, Yu.G.Gasan, [et al]: Structure and strength of gypsum: Mechanism of strength and water resistance. 2 Weimarer Gipstagung (2014). N P60. P. 427-438.

[5] Plugin A.A., Voronin S.V., Borziak O.S., Iefimenko A.S.: Increased water resistance of gypsum by additives microfillers (Povyshenie vodostojkosti gipsa dobavkami mikronapolnitelej). Scientific Bulletin of Civil Engineering (2016). N 2(84). P. 239-242.

[6] Zavadskaya L.V., Berdov G.I.: Change of Structure and Strength of Gypsum at Adding Disperse Mineral Additives. Hellenic European Research: International Journal of Computer Mathematics and its Applications (2016). Vol. 2640. Issue: 01. P. 86-93.

[7] Plugin A.N., Plugin A.A., Kalinin O.A. [et al]: Fundamentals of the theory of hardening, strength, destruction and durability of Portland cement, concrete and structures of them: T.2. The theory of hardening portland cement. (Osnovy teorii tverdenija, prochnosti, razrushenija i dolgovechnosti portlandcementa, betona i konstrukcij iz nih: T.2. Teorija tverdenija portlandcementa). Kyiv: Naukova dumka, 2012.

[8] Plugin A.N., Fisher H.-B., Plugin A.A., Rapina K.A.: Mechanism of structure formation and dehydration of gypsum binders (Mehanizm strukturoobrazovanija i degidratacii gipsovyh vjazhushhih). Collected scientific works of Ukrainian State University of Railway Transport (2010). N 115. P. 5-22.

[9] Semchenko G., Gevorkyan E.: Consolidated nanocomposite materials with the defined properties. Advances in Science and Technology (2014). Vol. 91. P. 24-31.

[10] Tolmachev S.N., Belichenko E.A.: Features of the influence of carbonaceous nanoparticles on the rheological properties of cement paste and technological properties of the fine-grained concrete. Nanotechnologies in Construction (Nanotehnologii v stroitel'stve) (2014). Vol.6. N 5. P. 13-29.

[11] Plugin A.N., Plugin A.A., Gasan Yu.G., Sukhanova Yu.A.: The gypsum's structure and strength. The development of the concept about the structure. 2 Weimarer Gipstagung (2014). N P59. P. 417-426.

[12] Plugin A.A., Fisher H.-B., Borziak O.S. [et al]: Increase of strength and water resistance of gypsum bending by nanodisperse mineral additives. Collected

scientific works of Ukrainian State University of Railway Transport (2017). N 171. P. 37-43.

Authors

Plugin Andrii A., DSc, Prof
Ukrainian State University
of Railway Transport (UkrSURT)
Feyerbakh Sq. 7
Kharkiv 61050, Ukraine
www.kart.edu.ua; plugin_aa@kart.edu.ua

Fisher Hans-Bertram, Dr.- Ing.
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99421 Weimar
hans-bertram.fischer@uni-weimar.de

Borziak Olga S., PhD.
Ukrainian State University
of Railway Transport (UkrSURT)
Feyerbakh Sq. 7
Kharkiv 61050, Ukraine
borziak.olga@gmail.com

Iefimenko Artem S.
Ukrainian State University
of Railway Transport (UkrSURT)
Feyerbakh Sq. 7
Kharkiv 61050, Ukraine
a.efimenko03@gmail.com

Yakovlev G.I.,Tulegenova A.V., Pervushin G.N.., Keriene J., Gordina A.F., Bazhenov K.A., Ali Elsayed Elrefaei

Multifunctional Admixture Used for Activating Fluoroanhydrite

1. Introduction

One of the main problems of construction materials science is the utilization of wastes of chemical industry in the production of construction materials. Recycling secondary raw materials reduces the damage caused to nature in disposal sites for raw materials, as well as significantly decreases the cost of producing new construction materials [1, 2].

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Anhydrite mortars and concrete along with gypsum have a number of positive properties, including strength, short setting time, the possibility of regulating the humidity of premises due to the porous structure of the composite, and ecological friendliness [3]. Due to the chemical and mineralogical composition, using fluoroanhydrite is becoming the most cost-effective in the mass production of materials based on anhydrite binders instead of natural or thermally treated anhydrite [4, 5].
Using anhydrite compositions in production that start setting in 8-10 hours without adding chemical admixtures is limited with some factors including the low rate of setting and hardening. Therefore, the possibility of producing a composition based on fluoranhydrite, a waste product of hydrofluoric acid, requires accelerating the processes of structure formation [6, 7].
Producing hydrofluoric acid from 1 ton of calcium fluoride (CaF_2) and 1,25 tons of sulfuric acid gives 0,5 tons hydrofluoric acid and 1,7 tons offinely-dispersed fry anhydrite.

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HF$$

Every year in the world, 2-3 million tons of anhydrite, which is used only partially, are produced by this method [1]. Therefore, the developments and implementation of technologies of man-made anhydrite binders and materials based on them are considered as relevant.
To improve the physical and technical properties of anhydrite materials, hardening activators are widely used [8, 9]. They accelerate the dissolving of fluoroanhydrite after mixing with water, which in turn leads to the acceleration of hydration and hardening of the binder [10, 11]. Basically, for activating the processes of binder structuring, various hardening activators are used, which are classified by the activation method as sulphate, alkaline and combined activators [12,13]. Using alkaline activators provides the constant volume of material. As a result, the consumption of material reduces, and the setting speed, strength and durability of the product increase [14]. Among infrequently used fluoranhydrite activators, sodium phosphate Na_3PO_4 is well-known.

Tab. 1:
Granulometric composition

Percentage ratio D (μm)	10,0 %	20,0 %	30,0 %	40,0 %	50,0%	60,0%	70,0%	80,0%	90,0%
Particle size	0,109	0,160	0,289	4,638	10,523	25,599	43,031	61,212	86,477

To study the binding properties, powdered fluoroanhydrite meeting TS 5744-132-05807960-98 and produced by "GaloPolymer" was used. In order to increase the activity of the man-made material, it was re-milled in an ID-200 disk washer. The granulometric composition of fluoroanhydrite after grinding is shown in Table 1.
The conducted dispersion analysis of the ground fluoranhydrite showed that the average particle diameter is 10.5 μm (Fig. 1). It should be noted that the composition of fluoranhydrite has a nanodisperse component with an average particle size of 140 nm.

Fig. 1: Dispersion analysis of ground fluoranhydrite

The chemical composition of fluoranhydrite, in %, is CaO-35,0-36,5; SO_3-not less than 45; CaF_2-2,2-5; SiO_2-2,6-3,4; $A1_2O_3$-0,5-0,7; Fe_2O_3-0,2-0,95 [16].
The X-ray phase analysis of fluoroanhydrite showed that in its composition, soluble calcium sulfate prevails γ -$CaSO_4$ (Fig. 2).

Fig. 2: Diffractogram of fluoroanhydrite

The X-ray diagram of fluoranhydrite shows reflections corresponding to soluble anhydrite γ - $CaSO_4$ (d_α=3,50; 2,85; 2,33; 2,21; 1,87 Å); there are weak reflections of calcium sulfate dehydrate $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (d_α=7,55; 4,26; 2,85Å), silicon oxide SiO_2 (d_α=3,35Å), calcite $CaCO_3$ (d_α=3,03Å).

2.2. Experimental Process

The mechanical properties of materials based on hardening fluoroanhydrite are due to a number of physical and chemical processes occurring when hydrating anhydrous calcium sulfate. The tests of the check sample mixed with water without activators, were carried out on a PGM-100MG4 press in accordance with GOST 8462-85 and GOST 23789-79. The study of the binding properties of fluoroanhydrite showed that when it is mixed with water, the compressive strength is up to 20 MPa at the age of 28 days.
To accelerate the processes of structure formation and increase the physical and mechanical characteristics of the man-made product, a hardening activator, sodium phosphate, was used in the composition. The preliminary optimization of fluoroanhydrite-based compositions on the strength, the content of aqueous solution of Na_3PO_4 varying from 2% to 5%, showed that the optimal concentration is 3%. Exceeding this concentration leads to efflorescence on the surface of the hardened material, but at the same time, its strength increases. The optimal combination of the components of the fluoranhydrite composition provides an increase in the compressive and bending strength of up to 40 and 10MPa, respectively (Fig. 3). The tests to determine the strength of the activated fluoranhydrite-based composition were conducted with SI-2-500-UHL4.2 and IP-500 devices in accordance with GOST 8462-85 and GOST 23789-79.

Fig. 3: Dependence of the ultimate tensile strength of the samples on the activator concentration

While determining the setting time for the check and modified compositions in accordance with GOST 23789-79, the final set of the check sample was found to be 23 hours. The samples with the sodium phosphate-based activator set after 4 hours.
Thus, adding sodium phosphate to fluoranhydrite provides an increase in the strength of the binding matrix by a factor of 2. To confirm the mechanism of sodium phosphate influence and to study the structure of the activated composite, modern methods of physical and chemical analysis were used, including X-ray phase, IR spectral and microstructural analyses.

3. Results and discussion

X-ray phase analysis was conducted on a general DRON-3 diffractometer in the Bragg-Brentano focusing regime in $Co_{K\alpha}$-radiation monochromatized with a graphite monochromator crystal. The X-ray diffraction pattern of fluoranhydrite (Fig. 4) mixed with water without the activator showed that calcium sulfate dihydrate $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ prevails in the composition of the hydration products, but there is also a significant amount of non-hydrated γ-$CaSO_4$.

Fig. 4: X-ray phase analysis of the check sample aged 7 days

The X-ray diffraction pattern (Fig. 5) of the activated fluoranhydrite composition shows a significant increase in the content of calcium sulfate dihydrate (an increase in the intensity of its reflection lines) in comparison with the check sample. Also there is an insignificant amount of silicon oxide, calcium carbonate, and traces of sodium sulfate, which also contributes to the activation of fluoroanhydrite [19].

Fig. 5: X-ray phase analysis of the set fluoranhydrite activated with 3-% solution of sodium phosphate

Fig. 6: IR spectral analysis of non-hydrated fluoranhydrite

IR spectroscopy of fluoroanhydrite conducted on a FT-IR IRAffinity-1 spectrometer in a frequency range of 4000÷400 cm^{-1} (Fig. 6) showed the presence of absorption bands with wave numbers that cause the presence of the following groupings:
- oscillations in the frequency range 3400-3600 cm^{-1} associated with symmetric and asymmetric stretching vibrations of OH groups;
- two absorption bands in the interval 1600-1700 cm^{-1} caused by deformation vibrations of water molecules;
- intheinterval 1130-1080, 610-680 cm^{-1} the oscillation ofSO_4^{2-} grouping can be seen;
- the absorption band in the range 1200 cm^{-1} shows the presence of Si-O-Si-grouping;
- the absorption bands in the interval 1420-1430 and 873,75 cm^{-1}, are due to CO_3^{2-} grouping.

The IR spectroscopy of the check composition (Fig. 7) and the composition with a 3% Na_3PO_4 activator content (Fig. 8) were also performed.
The analysis of the results of infrared spectroscopy confirmed the presence of the found by X-ray phase analysis compounds in the set compositions.

a)

b)

Fig. 7: IR spectral analysis of hydrated fluoroanhydrite samples:
a) without the activator; b) with 3% aqueous solution of Na_3PO_4

At the same time, sodium phosphate being added into the fluoroanhydrite composition(Fig. 7b), the analysis of the IR spectra of the samples showed the frequency shifts and the formation of new lines corresponding to the vibrations of the OH^- groups. The frequency shifts corresponding to the anion SO_4^{2-}can be seen. They are due to the fact that the admixture takes a direct part in the formation of crystalline hydrates in the structure of the forming gypsum rock.

Thus, the results of the conducted spectral studies lead to the conclusion that the activation of the setting of fluoranhydrite by sodium phosphate creates favorable conditions for the hydration and setting of calcium sulfate dihydrate, which is confirmed by the results of X-ray phase and IR spectral analyses.

A study of the microstructure of the material by an INSPECTS50 scanning electron microscope (FEICOMPANY) showed that the structure of the hardened anhydrite composition (Fig. 8) has fluoranhydrite particles forming a loose structure consisting of weakly bonded crystals.

a) b) c)

Fig. 8: Microstructure of the check sample:
a) – structure of non-hydrated fluoranhydrite magnified by a factor of 5,000; b)- structure on the borders of non-hydrated fluoranhydrite and new formations based on calcium sulfate dihydrate magnified by a factor of 10,000; c) – structure of new formation crystals based on calcium sulfate dehydrate on the pore surface magnified by a factor of 5,000

a) b) c)

Fig. 9. Microstructure of the check with activator:
a) – structure of non-hydrated fluoranhydrite magnified by a factor of 10,000; b) – structure on the borders of non-hydrated fluoranhydrite and new formations based on calcium sulfate dihydrate magnified by a factor of 10,000; c) - structure of new formation based on calcium sulfate dihydrate on the pore surface magnified by a factor of 5,000

When the activator is added into the fluoranhydrite composition, a dense structure is formed (Fig. 9) characterized by an increased contact area between calcium sulfate crystalline hydrates whose surface is coated with an amorphous mass that also binds new formations. Thus, the morphology of the developed anhydrite material in comparison with the check composition has a denser packing of the hydration products, which ensures the increased strength of the activated fluoranhydrite.

Tab. 2:
Results of water-resistance tests

Composition	Water absorption, W	Softening coefficient, C_s
Check	10,37%	0,51
Activated	5,62%	0,71

The analysis of hardened fluoranhydrite activated with sodium phosphate kept in water for 24 hours showed (Table 2) that the softening coefficient was C_s = 0,71, which is higher than the one for calcium sulfate dihydrate C_s = 0,4.
Thus, adding a hardening activator of a 3%-aqueous solution of sodium phosphate accelerates the processes of structure formation as well as contributes to the formation of a denser matrix structure, which ultimately provides a high-strength fluoranhydrite-based material, which is characterized with a shorter setting time than traditional anhydrite binders.
The following values of the physical and technical properties of the developed calcium sulfate-based composition suggest that it can be a substitute for building gypsum. Given the low cost of fluorohydrite, it is possible to talk about significant economic efficiency when using it and reducing the environmental load in fluorohydrite disposal sites.
Physical and technical properties of the activated fluorohydrite-based composition:

- setting time: start – 2 hrs, finish – 4 hrs;
- compressive strength at the age of 28 days 28 – 40 MPa;
- bending strength at the age of 28 days – 10 MPa.
- softening coefficient C_s = 0,51

The developed composition based on activated fluorohydrite can be used in the casting production of architectural and finishing products as a cheap and high-strength substitute for gypsum binder.

4. Conclusions

The conducted studies of the structure, composition, and properties of the high-strength fluorohydrite composition established the influence of sodium phosphate on the processes of structure formation and to justify the increase in the physical and mechanical characteristics.
Using the solution of sodium phosphate for tempering the man-made binder intensifies the processes of fluorohydrite hydration. This is confirmed with the shortened setting time, formation of a denser and more durable material. Therefore, in comparison with traditional gypsum and anhydrite materials, the developed composition can replace traditional gypsum binders.

The research was supported by the State program for the Russsian Federation Ministry of Education (project No. 16.7823.2017/7.8).

References

[1] Belov V.V., Buryanov A.F., Yakovlev G.I., Petropavlovskaya V.B., Fischer H.-B., Mayeva I.S. *Modification of structure and properties of construction composites on the basis of calcium sulfate*: monograph // under the general edition of A.F. Buryanov. - Moscow: Publishing house De Nova, 2012.- 196 p.

[2] Volzhensky A.V. *The mineral binders: (technology and properties)* / A.V. Volzhensky, U.S. Burov, V.S. Kolokolnikov – M.: Stroyizdat 1979 – 477 p.

[3] Nowak, S.; Wutz, K.; Prosiegel, K.; Fischer, H.-B.2006. *Zum Einsatz von Melaminharzen in Calciuumsulfat – Flieβestrichen*, In 16. Internationale Baustofftagung «Ibausil»,20-22 September 2006, Weimar, Germany. Band 1: 857–866.

[4] Vlad, D.; Zouaoui, N.;Kambia, M.; Plank, J. 2006. *Zur Wechselwirkung von Polycarboxylat – Flieβmitteln mit sulfatisch angeregtem REA-Anhydrit*, In 16. Internationale Baustofftagung «Ibausil»,20-22 September 2006, Weimar, Germany. Band 1: 759–766.

[5] Jakowlew, G.; Keriene, J. 2000. *Fluoranhydrit verb und werkstoffe fuer den Fliessestrich*, In: 14 Internationale Baustofftagung "Ibausil", 20-23 September 2000, Weimar, Germany. Band 2: 871-879.

[6] Lushnikova E.S., Ruzina N.S., Gordina A.F., Polyanskih I.S. *Composite materials based on sulfur wastes* // Materials of II Bryansk's international innovative forum "CONSTRUCTION-2016" (Bryansk, 1 December 2016 y.) V.1 – Bryansk, 2016. – 75-78 p.

[7] Plechanova,T.A.; Keriene, Ja.;Gailius, A.; Yakovlev, G.I. 2007. *Structural, physical and mechanical properties of modified wood-magnesia composite*. Construction and Building Materials Vol. 21, Is. 9: 1833-1838.

[8] Wtorov B.; Fischer H.-B.; Stark J. *Zur Anregung von Naturanhydrit*. Weimar, 2000. - 14. ibausil, Tagungsband 1. - S. 1069-1082.

[9] Grimme H. *In Mitteldeutschland entwickelte Anhydrit binderarten*. Zement-Kalk-Gips. 1962. Nr. 7.

[10] Ottemann, J. 1951. *Über Ergebnisse und Probleme der Anhydrit forschung.* Silikat-technik. Bd.2, 1: 5–9.

[11] Altmann, H.-D. 1993. *Anhydrit baustoffe. Fließestricheaus Calciumsulfat-Bindemitteln*. Estrich-Technik 12.

[12] Fischer H.-B.; Vtorov B. *Influence of activators on natural anhydrite properties.* - II International meeting on chemistry and technology of cement. Vo 2. - c.Moscow, D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2000, p.53-61.

[13] Vtorov B.; Fisher H.-B. *Jptimization of anhydrite structure* - Modeling and optimization in materials science: Materials for 40th international seminar on modeling and optimization of composites. – Odessa, 2001, p. 66-67.

[14] El Hajjouji A., Murat M.: *Zusammenhangzwischen Porengefügeund Festigkeitabgebundener Gipspasten*. Einflußchemischer Zusätze. ZKGINTERNATIONAL 42 (1989) Nr. 8, S. 419-424.

[15] TS 5744-132-05807960-98. *The neutralized withdrawal of production of fluoric hydrogen (ftorangidrit). Specifications.*

[16] Certificate of fitness № 921/2/124398. *Ftorangidrit.* HaloPolymer company, Russia, Perm

[17] GOST 8462-85. *Wall materials. Methods of determination of strength at compression and a bend*

[18] GOST 23789-79. *Gypsum binder. Test methods.*

[19] Budnikov P.P. *Anhydrite cement* / P.P. Budnikov, P.S. Zorin. – M.: The state publishing house of literature on construction materials 1954. – 92 p.

Autors:

Prof. Yakovlev G.I.
Kalashnikov Izhevsk State
Technical University, Russia
Shkolnaya 10-39
426033 Izhevsk
gyakov@istu.ru

Prof. Pervushin G.N.,
Kalashnikov Izhevsk State
Technical University, Russia
7th Podlesnaya 34-91
426069 Izhevsk
isfzfo@istu.ru

St. Tulegenova A.V.,
Kalashnikov Izhevsk State
Technical University, Russia
Udmurtskaya 259-57
426011 Izhevsk
slastenanasti.1@mail.ru

Ass. Prof. Gordina A.F.,
Kalashnikov Izhevsk State
Technical University, Russia
Pesochnaya 38B-28
gism56@mail.ru

426069 Izhevsk
St. Bazhenov K.A.
Kalashnikov Izhevsk State
Technical University, Russia
Solnechnaya 21
427100 Yakshur-Bodya
kirillbazhenov100@gmail.com

Prof. Keriene J.
Vilnius Gediminas Technical
University, Lithuania
jadvyga.keriene@vgtu.lt

Dr.-Ing. Ali Elsayed Elrefaei
Egyptian Russian University
Kafr Hussein, Zefta, El gharbeya,
31626 Shershaba
alielrfaie2@yahoo.com

Polyanskih I.S., Yakovlev G.I., Gordina A.F., Gumenyuk A.N. , Drohitka R., Urhanova L.A.

Compositions based on industrial sulfur sol for gypsum materials

1. Introduction

Modifications of gypsum products improving their moisture resistance and performance properties are studied in many researches [1, 2]. Their authors suggest using various man-made wastes for modifying gypsum matrix, including technical sulphur.

The share of technical sulphur produced in the process of extracting and processing this raw material is continuously increasing [3]. This is due to the presence of sulphur-containing impurities in refined products (gasoline, oils, aviation and diesel fuel, etc.), which leads to corrosion of motors, a decrease in their power and causes serious economic and environmental damage [3].

The mechanism of purifying petroleum products from sulphur is known as the Claus process. This process is limited to the achievement of chemical equilibrium between components and finishes at 94-97% of the yield of pure hydrocarbons, which has been considered acceptable by now. At present, the rules regulating the volume and composition of emissions of acid-forming gases in the atmosphere as well as hydrogen sulfide and sulphur dioxide have been tightened. At the moment, almost 100% petroleum product refining is required. [3].

Due to the increasing volumes of sulphur production, its storage and utilization are becoming topical, which, in its turn, leads to searching for rational applications of sulphur.

Industrial interest in technical sulphur-based developments is growing [4, 5,]. It is due to such properties of the material as hydrophobicity, low thermal and electrical conductivity, inertia, high mechanical and corrosion resistance. These properties of the base material have been used to develop technologies for producing sulphur concrete and products based on it. Sulphur-containing solutions are used for repair and decorative works [4].

The main drawback of the above application fields of sulphur is the complexity of technology and a high cost of the final product. Against this background, there is an advanced recently developed sol-gel technology for lyophobic systems [6, 11], in which the disperse phase does not interact with the dispersion medium, but dissolves partially or completely. In lyophobic sols, the interaction between molecules of different phases is much weaker, the interfacial surface tension is large, and as a result, the system tends to coagulate the particles of the disperse phase [7].

One of several ways to modify the gypsum matrix is impregnation of finished products with a sulphur-based sol followed by polymerization directly in the pores and capillaries of gypsum rock. Impregnation can be both external, i.e. on a surface, and internal, i.e. volume [1, 6].

There are two known methods for producing disperse systems based on technical sulphur. The first method involves mechanical dispersion by means of special devices [6, 7]. The second method involves condensation and formation of particles of the disperse phase from individual molecules and ions [7].

Basing on the analysis of modern developments in the field of increasing the water resistance of gypsum materials and products, the most relevant area is the use

of impregnations of disperse systems based on technical sulphur, which have low cost and contribute to solving the problem of utilizing man-made products. However, the issue of producing technical sulphur-based sols has not been fully studied yet.

2.Experimental program

2.1 Raw materials

A saturated solution of sulphur was synthetized using technical sulphur, grade 9998 according to GOST 127.1-93 manufactured by TANECO, RF, Republic of Tatarstan, Nizhnekamsk, an organic solvent of GOST 2768-84, and distilled water of GOST 6709-72. The sample for impregnation was chosen to be gypsum rock based on a binding agent of G4 GOST 125-79.

The suggested raw material based on technical sulphur has not been used before as a component for manufacture of building materials and products. Therefore, the main characteristics of the disperse phase were determined to select the optimal parameters for preparing the compositions, including studying the particle size of sulphur with a laser analyzer SALD-7500. Its results are presented in Fig. 1.

The analysis of the integral and differential distribution of technical sulphur particles in an aqueous medium showed that the effective diameter of particles with no treatment or adding other components is 60 - 70 μm.

Fig. 1: Distribution of technical sulphur particles by size

IR-spectral analysis with the IRAffinity-1 device was conducted to determine the type of impurities in technical sulphur and to predict their influence on the technology of composition development and interaction with gypsum material. Basing on the results of infrared spectroscopy shown in Fig. 2, it can be concluded that the starting material had soot (the peak occurs in the frequency interval of 1600-1500 cm^{-1}), as well as acid residues of SO_3^{2-} (absorption in the range of 844.82 cm^{-1}) and SO_4^{2-} (absorption lines in the range of 1120.64 cm^{-1} and 698 cm^{-1}). The presence of these impurities can be explained by the imperfection of the Claus process.

Sulphur does not dissolve in water, but can be dissolved in many organic solvents. It should be noted that the solubility of sulphur in a particular solvent depends on its qualitative composition determined by the technology of production.

Fig.2: IR spectral analysis of technical sulphur

This explains the differences in the data on the solubility of sulphur. Therefore, despite the provided data in the quality certificate [9], the initial study of the starting material of technical sulphur is of great importance for further selection of solvent [4].

The results of the above mentioned tests and the studies [7] explain the choice of an optimum solvent for the synthesis of sulphur-based sol, which is an organic solvent with optimal sulphur solubility properties (2.08 g/l at 25° C) and the effect on gypsum systems [1].

2.2. Experimental Process

The composition based on the sol-gel technology was prepared according to the developed procedure taking into account physical and chemical properties of the components. The synthesis of the sol had two stages:

The first stage included dispersing technical sulphur.

- first, the components (an organic solvent and sulphur in a 4:1 ratio) are loaded and mechanically agitated;

- the next step is dispersing by means of a laboratory dissolver with a mill at 1500 rpm for 60 minutes.

- after dispersing, the produced suspension is filtered to remove large particles of the disperse phase.

During *the second stage*, the filtered liquid is added to distilled water in a ratio of 1:2 and mixed until a uniform color of the composition is obtained.

While preparing the sol, the samples of gypsum rock were made in the form of beam samples 40×40×160 mm. The compositions were made from the paste of normal density. The samples were kept under normal conditions for 2 hours and then surface impregnation occurred in two ways. Volume impregnation involved keeping the samples in the prepared composition for 0-90 minutes and brushing the surface of the sample beams followed by a test for strength and water resistance to determine the patterns of influence of impregnating on physical and chemical properties of the gypsum system.

3. Results and discussion

Impregnation with a solution of technical sulphur is the main technical process of producing gypsum polymer [10].

The penetration depth of an impregnating composition in materials based on mineral binders is known to depend on a number of parameters of both the material as a whole and the impregnating composition, such as the pore structure and mineral composition of raw material, the concentration of the active disperse component, surface tension and viscosity of the mixture, as well as technological impregnation conditions.

Taking into account all the parameters listed above, impregnation can be best performed with the materials based on a gypsum binder due to the increased porosity of up to 50-60% of gypsum rock. The conducted laboratory studies show that the kinetics of gypsum rock impregnation is high, the optimum parameters are reached after 10-15 minutes of aging in the impregnating composition and their maximum value is reached within 30 minutes, and the volume of the composition penetrating the material reaches up to 20-30% of the volume of the material.

As it can be seen from the strength parameters of gypsum rock after impregnation shown in Fig. 4, the optimal results on the compressive and bending strength and water resistance were achieved at the following mode of curing the samples: curing for 2 hours followed by impregnating in the solution for 30 minutes.

When impregnating gypsum rock, the maximum values of strength were achieved at a 30-minute impregnation R_{bend}=14.5 MPa, which exceeds the strength of the check composition by 2.5 times (Fig. 5). At the same time, the physical and technical properties of the material, when impregnated by means of staining the samples, were slightly different from the check ones. Therefore, this type of applying compositions was decided to be abandoned.

Fig.4: The strength of gypsum rock on the 7th day (I - bending strength, II - compressive strength, III - compressive strength in a water-saturated state, B - brushing)

To interpret the processes determining the changes in physical and technical parameters of the gypsum samples, a complex of studies of physical and chemical properties of the check sample and the sample impregnated for 30 minutes was carried out. The study used a chip of the sample from its impregnated part.

Basing on the results of differential thermal analysis, it can be concluded that the temperature of the heat effects of the treated composition is reduced. The endothermic effect which is due to dehydration of calcium sulphate dehydrate is 190 -

230° C, the exothermic peak associated with recrystallization of calcium sulphate and the transition from the β-form of anhydrite (soluble) to γ-form (insoluble) is 350 - 400° C, and the endothermic peak reflecting the process of decomposition of calcium carbonate is in the range of 781 - 800° C.

Fig.5: Differential scanning calorimetry of the check sample (2, 3) and the sample impregnated for 30 minutes (1, 4)

It can also be noted that the sensitivity of the method of thermal analysis (3-5%) prevents from determining the formation of new hydration products and technical sulphur residues in the gypsum rock structure.

To determine the nature of changes in the morphology of crystalline hydrates, a study of the microstructure of the composites was conducted with an AdMas-Fast raster electron microscope at the research center of the VUT Technical University in Brno, Czech Republic. The microstructure and properties of the sample were analyzed after a 30-minute impregnation. The study used two samples: sample 1 from the middle of a beam sample and sample 2 from a peripheral impregnated part.

As it can be seen from the microstructure of sample 1, when impregnated with the developed composition, the type of crystallization in the central part of the sample changes slightly, the general morphological features almost do not change. It proves that impregnation of the sample with the composition is incomplete.

However, studying the morphological features of sample 2 shows significant changes in the structure formation. A dense film structure with amorphous inclusions is formed, which determines the increased strength characteristics of the samples.

Fig.6: The study of the microstructure of the sample after a 30-minute impregnation, sample 1: a) microstructure maginifed x 2,000 (the central part of the sample, sample 1); b) microstructure maginifed x 10,000 (the impregnated area, sample 2)

Physical and chemical studies confirmed structural changes in the impregnated samples, including preventing the formation of calcium sulphate dehydrate in the form of plates and formed crystals, creating conditions for the formation of an amorphous phase in combination with film components, which determines the increased strength characteristics of the material.

4.Conclusions

Thus, the effectiveness of using technical sulphur sols as an impregnation of mineral-based materials, including gypsum materials, has been proven.

The obtained physical and technical parameters have shown that the most effective impregnation occurs within 30 minutes of complete immersion of the beam samples in the impregnating composition. However, the water resistance changes slightly. There is no significant change in the chemical composition of new formations, which is confirmed with the results of differential scanning calorimetry and X-ray microanalysis of the impregnated material.

The technical sulphur sols based on a two-component composition require the formulation and application technology to be improved taking into account the properties of the obtained compositions and their effect on the gypsum binder. Increasing the number of components becomes important as it increases the functionality of impregnation and its effectiveness.

References

[1] Bazhenov Y.M. *Concrete Polymers* — M.: Stroyizdat. 1983 — 472 p.

[2] Brian B. *Hope Sulphur-impregnated concrete materials* / Brian B. Hope, Maguid S. Nashidt, Ontario – P. 29 – 36.

[3] Mohamed Sassi *Sulphur Recovery from Acid Gas Using the Claus Process and High Temperature Air Combustion Technology* /Mohamed Sassi, Ashwani K. Gupta //American Journal of Environmental Sciences 4 (5), 2008 – P. 502– 511.

[4] Natalia Ciak, Jolanta Harasymiuk *Sulphur Concrete's Technology And Its Application To The Building Industry*//Technical Sciences 16(4), 2013, 323–331

[5] Chaudhuri R.G., Paria S. *Synthesis of sulphur nanoparticles in aqueous surfactant solutions*// Journal of Colloid and Interface Science – 2010. – V.343. - p.439-446.

[6] La Mer V. K.; Kenyon, A.S. (1947) *Kinetics of the mono dispersed sulphur solu-tion from thiosulphate and acid*. J. Colloidal Sci. - V.2, - p.257-264.

[7] Sakka Sumio *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*: *Processing Characterization and Applications*, 2004 - P.791.

[8] Concrete-Polymer materials. Brookhaven National Laboratory, Topical Reports, 1-V, N.V. 1968-1973.
[9] Quality passport № 448H 18 of February 2016 г. *Sulfur technical gas granulated*, variety 9998.
[10] Urkhanova L. A. *The effect of different composition sols on change of structure and properties of cement stone*/Urkhanova L. A., Savelyeva M. A.// Internet-Journal «Nanotechnologies in Construction» – 2016 – Vol. 8 no. 6 / – Том 8 – № 6.
[11] Savelyeva M.A. *Prospects for the use of colloidal additives for the modification of cement stone* / Hardaev PK, Urkhanova L.A. // Building Materials. - 2017. - N 11. - P. 59-63.

Authors:

PhD Tech. Irina Polyanskikh
gism@istu.ru
Kalashnikov Izhevsk State Technical University

Dr.-Ing. Grigorij Yakovlev
gyakov@istu.ru
Kalashnikov Izhevsk State Technical University

PhD Tech. Anastasija Gordin
afspirit@rambler.ru
Kalashnikov Izhevsk State Technical University

Bachelor Alexandr Gumenuk
aleksandrgumenyuk2017@yandex.ru
Kalashnikov Izhevsk State Technical University
426069 Izhevsk

Dr.-Ing. Drohitka
drochytka.r@fce.vutbr.cz
Brno, Porici 273/5

639 00 Czech republic.

Dr.-Ing.Larisa Urkhanova
urkhanova@mail.ru
East Siberia State University of
Technology and Management

670013 Ulan Ude

Lyashenko, T.; Kersh, V.; Kolesnikov, A.

Heat-insulating gypsum composite: modelling the influence of composition on pore structure

1. Introduction

As Eurogypsum's brochure reminds [1], gypsum is "processed and used by Man in construction or decoration in the form of plaster and alabaster since 9000 B.C". And as before building materials on the base of calcium sulphate, one of the most environmentally friendly binders, have great promise for sustainable construction in the 21st century [1-3]. More over, with increasing demand for higher-quality housing and better living conditions the need for heat and sound insulating lightened gypsum composites grows.

To lower the weight of constructions (and transportation costs) and to reduce expenditure of the binder various inorganic and organic lightweight aggregates are introduced into the mix: perlite, vermiculite, sawdust, foam polystyrene and others [4-9]. Improving thermal and sound insulation properties of gypsum units such aggregates increase water demand of the mix and decrease the strength of hardened material. So sometimes fibre reinforcement is used [7, 8]. It has been suggested [9] that alumina-silica microspheres (cenospheres) formed as a part of fly ash [10] could be used as efficient filler for lightened gypsum concrete. These waterproof spherical particles (with average diameter around 90 microns, low density and heat conductivity, chemical inertness, high hardness and melting temperature) can replace (totally or partially) water absorbing aggregates in gypsum based composites to reduce the quantity of mixing water and the decrease in strength.

Among the other lightened heat-insulating materials on the base of calcium sulphate the compositions for interior plaster coverings were developed [11], with fine perlite as basic filler and the cenosphears as strengthening component. Experimental-statistical (ES) models [12-15] built on results of designed experiment made it possible to analyse individual and combined effects of perlite, microspheres, metakaolin, superplasticiser, and latex on heat conductivity, on compression, bending, and adhesion strength, on the density, and on sound conductivity of the composites. The optimal mix proportions providing the requirements of specifications and optimal compromises between low density and sound conductivity, maximal adhesion strength and minimal density and heat conductivity were found.

The purpose of the study presented in this paper has been to describe quantitatively the influence of the components indicated above on some characteristics of material structure, namely, of the pores and of heat conducting inter-pores partitions that could condition the levels of material properties, and to estimate the possible relationships of the latter to these structural characteristics.

2. Conditions of experiment and obtained data

Dosages of the components, four composition factors X_i (i = 1…4), normalised to $-1 \le x_i \le +1$, were varied in the experiment:

X_1 – quantity of perlite sand (*P*, volume parts for 1 p. of gypsum),
X_2 – quantity of cenospheres (*CS*) and metakaolin (*MK*) in their mixture (5% of binder volume),
X_3 – dosage of superplasticiser (*SP*, % of gypsum volume),
X_4 – content of latex (*L*, % of liquid mix volume).

The estimates of the parameters of pore and interpore spaces were obtained for the same 18 compositions, for which the values of the properties had been determined [11], according to the same design of the experiment (Tab. 1).

To determine characteristics of total and differential porosity and parameters of inter-pores partitions used was computer microscopy, with the help of *Nih Image* program [16, 17]. Cleavage surfaces of the specimens of 18 compositions were examined. Main stages of image processing are shown in Fig. 1.

The following characteristics of the pore space and inter-pores space were estimated.

- Total optical porosity *P*o – the ratio of cross-sectional area of the pores to the entire observed area of the specimen (equal approximately to volume fraction of the pores).
- Partial "visible" porosity *P*i – the ratio of the area of cross section of the pores of

Tab.1:
Design of the experiment

#	Normalised values of factors				Natural values of the factors			
	x_1	x_2	x_3	x_4	*P*	*CS+MK*	*SP*	*L*
1	0	0	0	0	15	by 2.5% *CS+MK*	0.75	1.5
2	-1	-1	-1	-1	10	5% *CS*	0.5	1
3	-1	1	1	1	10	5% *MK*	1.0	2
4	1	-1	1	1	20	5% *CS*	1.0	2
5	1	1	-1	1	20	5% *MK*	0.5	2
6	1	1	1	-1	20	5% *MK*	1.0	1
7	0	1	-1	-1	15	5% *MK*	0.5	1
8	0	-1	1	-1	15	5% *CS*	1.0	1
9	0	-1	-1	1	15	5% *CS*	0.5	2
10	1	0	-1	-1	20	by 2.5% *CS+MK*	0.5	1
11	-1	0	1	-1	10	by 2.5% *CS+MK*	1.0	1
12	-1	0	-1	1	10	by 2.5% *CS+MK*	0.5	2
13	1	-1	0	-1	20	5% *CS*	0.75	1
14	-1	1	0	-1	10	5% *MK*	0.75	1
15	-1	-1	0	1	10	5% *CS*	0.75	2
16	1	-1	-1	0	20	5% *CS*	0.5	1.5
17	-1	1	-1	0	10	5% *MK*	0.5	1.5
18	-1	-1	1	0	10	5% *CS*	1.0	1.5

Fig.1: Isolation of partitions between pores: threshold segmentation and binarization (a), inversion and segmentation of the space between pores (by the watershed method, b); isolation of the partitions (c). Distributions of pore size for 18 compositions (d)

certain size, with cross section area of a pore (A, mm^2) in certain interval, to the observed area of the specimen. Four intervals of pore size were allocated, for which Pi were estimated. These are: P1 – the portion of pores with A greater than 0.175 mm^2, P2 – with A of 0.125 to 0.175, P3 – A of 0.05 to 0.125, P4 – A not greater than 0.05 mm^2.

- Total fraction of inter-pores partitions IP - the ratio of the cross-sectional area of inter-pore partitions to the entire observed area.
- Partial IP for 3 groups of the partition size.
- Average and maximal cross-sectional areas of the partitions, A_{av} and A_{max} (mm^2).

The data on optical porosity and structural characteristics of solid phase obtained for 18 compositions and the data on performance criteria of the same compositions have not shown any correlation between structural criteria under consideration and the properties considered in [11], as can be seen, specifically, in Fig. 2. But these data could be the samples from different populations, representing quite different structures formed at quite different mix proportions. The significant correlations could be revealed in local zones of the region of compositions with the help of computational experiments [9, 15, 18] and ES-models.

3. ES-models and results of computational experiment

The data obtained in the designed natural experiment (Tab. 1) made it possible to build the models of the form (1) connecting structural and physical-mechanical criteria (Y)

Fig.2: Scatter diagrams of the values of 2 structural characteristics (*Po*, *IP*), of thermal conductivity and coefficient of sound conductivity

with the vector of composition factors (***x***) and evaluating individual and synergistic effects of the four mix components. The models for structural characteristics (adequate at acceptable experimental errors, with only statistically significant coefficients *b*) are given in Tab. 2, together with those for some properties (given earlier in [11]).

$$\begin{aligned} Y(\boldsymbol{x}) \ = \ & b_0 + b_1x_1 + b_{11}x_1^2 + b_{12}x_1x_2 \ + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 \\ & + b_2x_2 + b_{22}x_2^2 + b_{23}x_2x_3 \ + b_{24}x_2x_4 \\ & + b_3x_3 + b_{33}x_3^2 + b_{34}x_3x_4 \\ & + b_4x_4 + b_{44}x_4^2 \end{aligned} \tag{1}$$

The models describe the fields of *Y* in composition coordinates [13, 18], $Y(\boldsymbol{x})$, and allow the levels of the fields at any point of field region (for any composition under study) to be estimated, including such generalising indices of the fields as their minimal and maximal levels [15, 18]. Given in Tab. 3 are the levels of the fields of 3 structural and 4 physical-mechanical characteristics at special points of the region of compositions: at

Tab.2:
Coefficients of ES-models for characteristics of heat-insulating plaster compositions

	Po	*P4*	*IP*	A_{av}, mm^2	ρ, кг/м^3	R_c, MPa	λ, W/m/K	τ
b_0	0.301	0.168	0.696	1.009	538.9	1.13	0.109	0.416
b_1	-0.010	-0.009	0.009	-0.067	-51.4	-0.61	-0.016	-0.027
b_2	-0.046	-0.028	0.045	±0	5.4	0.06	± 0	-0.007
b_3	-0.010	0.002	0.010	0.046	16.0	0.06	± 0	-0.031
b_4	-0.014	-0.008	0.013	0.108	-7.7	0.05	-0.003	-0.021
b_{11}	-0.028	± 0	0.028	-0.100	30.7	0.38	0.012	± 0
b_{22}	0.053	0.033	-0.050	±0	± 0	0.30	± 0	0.028
b_{33}	± 0	± 0	±0	±0	-19.7	-0.17	± 0	± 0
b_{44}	-0.037	± 0	0.036	±0	± 0	± 0	-0.007	± 0
b_{12}	± 0	± 0	±0	-0.059	± 0	± 0	± 0	-0.028
b_{13}	-0.057	-0.025	0.057	0.115	-14.0	± 0	± 0	-0.053
b_{14}	± 0	± 0	-0.009	0.055	11.0	± 0	0.003	-0.042
b_{23}	± 0	± 0	±0	±0	± 0	0.08	± 0	-0.020
b_{24}	-0.022	± 0	0.022	±0	-9.6	-0.07	-0.006	-0.020
b_{34}	0.026	0.012	-0.026	-0.058	-7.5	-0.09	-0.005	-0.043

Tab.3:
Levels of material characteristics for compositions providing some individual and compromise optima

For composition of	*Po*	*IP*	A_{av}	ρ	R_c	λ	τ
Po_{max}, IP_{min} (at x_1=x_2=-1, x_3=1,x_4=0.4)	0.43	0.57	0.846	619	2.18	0.134	0.49
$A_{av.max}$ (at x_1=-0.9,x_2=x_4=1,x_3=-1)	0.15	0.85	1.215	547	2.11	0.119	0.53
Optimal compromise [11] between low ρ and τ with $R_c \geq 1$, $R_b \geq 0.5$, $R_A \geq 0.2$, $\lambda \leq 0.2$ at P = 16.5 (x_1 = 0.3); CS = 0, MK = 5% (x_2 = +1); SP = 1% (x_3 = +1); L = 2% (x_4 = +1)	0.23	0.77	1.109	502	2.1	0.085	0. 26
Optimal compromise [11] between low ρ, λ, τ and high R_A with $R_c \geq 1$, $R_b \geq 0.5$ at P = 16 (x_1 = 0.2); CS = 5, MK = 0% (x_2 = −1); SP = 1% (x_3 = +1); L = 2% (x_4 = +1)	0.37	0.63	1.133	516	1.1	0.10	0.38

points of highest total optical porosity (minimal fraction of the partitions) and of maximal average size of the partitions, at the points (found earlier in [11]) corresponding to compositions providing the compromises between the properties.

To visualise the effects of the components in ES-models (Tab. 2) one-factor curves "in the zones of the extrema", can be helpful. They represent (as plots in Fig. 3 do) the "local" one-factor fields $Y(x_i)$ at fixed values of other factors corresponding to minimal or maximal level of the whole field $Y(\boldsymbol{x})$ [15, 18].

Judging by coefficients of the models and graphic representations of the influence of the components (such as in Fig. 3), there is expected dominating effect of perlite, which does not contribute to the formation of inter-pores partitions and to increase of the strength. The ambiguous influence of the superplasticiser should be also noticed. It makes thinner the thicker layers between the pores (those providing the higher strength), but thickens the thinner ones (thus strengthening low strength compositions). It has significant synergistic effect with the quantity of perlite.

That is, probably, why the computational experiment for analysis of correlations [13, 19] at fixed lower and upper dosages of superplasticiser has given the most informative results, in particular, those displayed in Fig. 4. Shown on scatter diagrams are the estimates of the structural and performance characteristics calculated by ES-models for 100 generated compositions (x_1, x_2, x_4 uniformly distributed between -1 and +1; multiple realisations of each diagram were carried out).

The results have turned out to be quite non-trivial. The estimates show significant correlations but of unexpected opposite signs of correlations (for some pairs of characteristics). The increase in optical porosity is not accompanied by decrease of

Fig.3: The influence of the components on average size of inter-pores partitions A_{av} (mm^2) and compression strength R_c (MPa) in zones of their maxima and minima

heat conductivity. It decreases with the increase of the average cross-sectional area of the partitions between pores.

It is probable that smaller invisible closed pores make great contribution to the actual total porosity. Such explanation was also given in [20], when the increase of total porosity (measured with X-ray computed tomography) was not accompanied by a drop in compressive strength. It should be as well noted that at high content of the superplasticiser the amount of air entrained in perlite decreases, a great number of fine closed pores forms. It should be also noted that fine perlite presents less heat conductive solid phase elements.

4. Conclusions

Characteristics of porosity and parameters of inter-pores partitions of heat insulating gypsum composite were estimated in designed experiment using computer microscopy. The study showed the need for more fine methods to measure true total and differential porosity. Experimental-statistical models built on obtained data have enabled to analyse the correlations of material performance characteristics with those of material structure, in computational experiment. Such virtual experiments can help to reveal the latent effects of composition on the relations between characteristics of composites, in particular, when such fillers as perlite irregular shape particles are used.

Fig.4: Scatter diagrams of the estimates of material characteristics for 100 generated compositions with the same content of superplasticiser, *SP* = 1 % (x_3 = +1)

References

[1] *Living with Gypsum: From Raw Material to Finished Products*, Eurogypsum (2015).

[2] *Plaster and Platerboard-the Sustainable Construction Materials for the 21st Century*, Eurogypsum (2012).

[3] Green, J.: Global gypsum market set for 9.9% growth, World Cement (2016) www.worldcement.com/africa-middle-east/12022016/global-gypsum-market-set-growth-496/

[4] Doleželova, M.; Krejsová, J.; Vimmrova, A.: *Lightweight gypsum based materials: methods of preparation and utilization*, Int. J. Int. J. Sus. Dev. Plan., 12 (2017) 2, P. 326–335

[5] Santa Cruz Astorqui, J.; Del Rio Merino, M.; Villoria Saez, P.; Porras-Amores, C.: *Analysis of the relationship between density and mechanical strength of lightened gypsums: proposal for a coefficient of lightening*, Advances in Materials Science and Engineering, 2017, Article ID 7092521, 7 p.

[6] Serhat Başpınar, M.; Kahraman, E.: *Modifications in the properties of gypsum construction element via addition of expanded macroporous silica granules*, Construction and Building Materials 25 (2011) 8, P. 3327-3333

[7] Gencel, O.; Del Coz Diaz, J.J.; Sutcu, M.; et al.: *A novel lightweight gypsum composite with diatomite and polypropylene fibers*, Construction and Building Materials 113 (2016), P. 732–740

[8] Gencel, O.; del Coz Diaz, J.J.; Sutcu, M.; et al.: *Properties of gypsum composites containing vermiculite and polypropylene fibers: numerical and experimental results*, Energy and Buildings, 70 (2014), P. 135–144

[9] Lyashenko, T., Kersh, V., Kersh, D.: *Modelling the effect of composition on the properties*

of gypsum concrete containing cenospheres, Proc. 18 Ibausil Weimar (2012), V. 1, P. 1-0416-0423

[10] Drozhin, V.; Pikulin, V.; Kuvaev, M.; Redyushev, S.; Shprit, M.: *Technical monitoring of microspheres from fly ashes of electric power stations in the Russion Federation*, World of Cold Ash (2005), Lexington (www.flyash.info/2005/48dro.pdf)

[11] Lyashenko, T., Kersh, V., Kolesnikov, A.: *Heat-insulating gypsum based plaster compositions*, Proc. 19 Ibausil Weimar (2015), V. 1, P. 1-0783-0790

[12] Voznesensky, V.A.; Lyashenko, T.V.; Ivanov, Y.P.; Nikolov, I.I.: *Computers and Optimisation of Composite Materials* (in Russian), Budivelnik Kiev, 1989 (https://drive.google.com/file/d/0BzKYSjvwhyieS3g0NFd5RjUyOEE/view)

[13] Lyashenko, T.V.; Voznesensky, V.A.: *Experimental-statistical modeling in computational materials science*, Proc. 3rd Int. Applied Statistics in Industry Conf. Wichita (1995), ACG Press, V. 1, P.287-298 (https://drive.google.com/file/d/0BzKYSjvwhyiecDl2enEta0dQc28/view)

[14] *Guidelines on the Application of Experimental-Statistical Models for Analysis and Optimisation of Composition, Processing, and Properties of Composite Materials on Alkali Binder Systems* (in Russian), V.A. Voznesensky and P.V. Krivenko eds., Kiev, 1996 (www.frabul16.wix.com/dvoe/publications)

[15] Lyashenko, T.V.; Voznesensky, V.A.: *Composition-Process Fields Methodology in Computational Building Materials Science* (in Russian), Astroprint Odessa, 2017 (https://drive.google.com/file/d/1FCCYDYRe5jC10N3l6Wzwf1T4IgladhQF/view)

[16] Schneider, C. A.; Rasband, W. S.; Eliceiri, K. W.: *NIH image to imageJ: 25 years of image analysis*, Nature methods 9(7),2012, P. 671-675

[17] Panozzo-Heilbronner, R.; Barrett, S.: *Image Analysis in Earth Sciences: Microstructures and Textures of Earth Materials*: Springer Heidelberg, 2014

[18] Lyashenko, T.: *Composition-process fields methodology for design of composites structure and properties*, Brittle matrix composites 11, Insitute of Fundamental Technological Research PAS, Warsaw, 2015, P. 289-298

[19] Lyashenko, T.V.: *Does abrasion resistance correlate to strength?*, Bulletin of Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture 64 (2016), P. 153-159. https://drive.google.com/file/d/1XXWL5dTAtFqaxXxBKswDnOxqPddH53Va/view

[20] Pyatina, T.; Sugama, T.; Moon, J.; James, S.: *Effect of tartaric acid on hydration of a sodium-metasilicate-activated blend of calcium aluminate cement and fly ash F*, Materials 9 (2016), P. 422-440

Authors:

Prof., D.Sc. Tatiana Lyashenko frabul16@gmail.com

Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture

4 Didrichson Str.

65029 Odessa, Ukraine

Talipow N. H., Irismetow H.E., Tulaganow A.A., Nigmatow S.S., Tojiew I.I.

Mechanismus der Bildung des α-$CaSiO_4 \cdot 0,5H_2O$ im Prozess der hydrothermalen Bearbeitung des Kalziumsulfat-Doppelhydrats

Einführung

Mit dem Problem der Verarbeitung eines sulfathaltigen Mineralrohstoffs zum hochfesten α-Kalziumsulfat-Halbhydrat beschäftigen sich viele Wissenschaftler sowohl in der Republik Usbekistan als auch im Ausland [1,2]. Aber das Studium der existierenden Information zu diesem Thema zeugt davon, dass das Problem der Verarbeitung vom sulfathaltigen Mineralrohstoff zu hochfesten Gipsstoffen unter Einwirkung von Sattdampf sehr energieintensiv ist. Dank der Beschleunigung des Prozesses der Bildung des α-Kalziumsulfat-Halbhydrats unter Einwirkung von Sattdampf in den horizontalen Druckkesseln ist es möglich, die Naturschätze bedeutend zu sparen, die ökologischen Probleme zu lösen, die Produktionskosten zu senken und den gleichmäßigen Fertigungsprozessablauf in den Bauwerken sowohl in Usbekistan als auch in den Nachbarstaaten zu gewährleisten.

Rohstoffe und Untersuchungsdurchführung

Das hochfeste α-Kalziumsulfat-Halbhydrat ist aus dem natürlichen Gipsstein hergestellt, der das Kalziumsulfat-Doppelhydrat in Höhe von 94,6% enthält. Die chemische Zusammensetzung des Gipssteines ist in der Tabelle angeführt.

Tabelle. Die chemische Zusammensetzung des Gipssteines (in Massen-%)

№	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	SO_3	R_2O	H_2O (gesamt)
1*	0,05-3,47	0,16-1,30	0,25-0,76	0,21-0,30	26,6-41,0	31,3-46,8	0,29-0,40	20,12
2*	0,20-2,17	0,10-0,72	0,20-1,01	0,15-0,47	30,97-32,92	39,20-46,10	0,40-1,05	19,06-20,32

3*	0,10-1,48	0,68-0,97	0,22-1,12	0,18-0,36	29,94-31,90	39,42-40,03	0,34-0,39	18,32-21,41

1* das Vorkommen „Kamibaschin“(Gebiet Fergana)

2*das Vorkommen „Sirabulak-Kungurtau“ (Gebiet Samarkand)

3*das Vorkommen „Mamadsshurgatin“ (Gebiet Buchara)

Der Prozess der Bildung des Kalziumsulfat-Halbhydrats unter Einwirkung von Sattdampf wurde in einem horizontalen Druckkessel im Temperaturintervall von 118 bis zu 123°C untersucht. Die Rohstoffe und die Produkte der hydrothermalen Bearbeitung wurden mittels chemischer Analyse, Lichtmikroskopie, Differenzial-Thermoanalyse und Röntgen-Phasenanalyse untersucht. Bei den Untersuchungen der physikalisch-mechanischen Eigenschaften des α-Kalziumsulfat-Halbhydrats wurden die standardisierten Prüfkörper und die entsprechende Methodik verwendet [2-4].

Ergebnisse und die Ergebnisanalyse

Das hochfeste α-Kalziumsulfat-Halbhydrat wurde im Druckkessel hergestellt. Der Gipsstein (200-300mm) wurde auf einen netzförmigen Wagen gelegt und in einen zylindrischen Druckkessel beladet. Der Druckkessel hat einen dicht schließenden Deckel und ist mit einem Register (d = 50mm) ausgerüstet, das an der Wand des Druckkessels aufgestellt ist. Der Druckkessel ist auch mit einem Thermometer und Manometer ausgerüstet, die zur Messung der Temperatur und des Drucks im Inneren des Druckkessels dienen. Zur Erwärmung des Druckkessels wurde der erwärmte Dampf verwendet, der im Kessel eines Dampferzeugers gebildet wurde. Die hydrothermale Bearbeitung des Kalziumsulfat-Doppelhydrats wurde unter Temperatur von 118-125°C bei der Verwendung von verschiedenen Verfahren im laufe von 4-5St durchgeführt. Dabei betrug der Druck im Druckkessel von 5 bis zu 6atm.

Das Produkt der hydrothermalen Bearbeitung wurde im Druckkessel unter Temperatur von 110-115°C im Laufe von 4-5St getrocknet. Nach der Trocknung wurde das dehydratisierte Material zerkleinert und in einer vertikalen Mühle gemahlen. Dabei betrug der Siebrückstand des gemahlenen Produkts 0,5-1,2% bei den Siebmaschen von 0,2. Die Untersuchungsergebnisse zeugen davon, dass die grobkristalline Struktur

des α-$CaSiO_4 \cdot 0,5H_2O$ bei der hydrothermalen Bearbeitung unter Druck von 4-5atm im Laufe von 3-4St gebildet wird. Bei den Untersuchungen der physikalisch-mechanischen Eigenschaften von hergestellten Bindemitteln ist es festgestellt, dass die Druckfestigkeit und Biegefestigkeit dieser Bindemittel 17-18MPa und 8-9MPa entsprechend betragen. Die Ergebnisse der Röntgenphasenanalyse zeigen, dass der Prozess der Dehydratation des Kalziumsulfat-Doppelhydrats bei der Erhöhung der Temperatur der hydrothermalen Bearbeitung bedeutend beschleunigt wird. Die Phasenzusammensetzung wurde mittels der Röntgenphasenanalyse bestimmt. Die Erhöhung der Temperatur der hydrothermalen Bearbeitung führt zur Bildung der Anhydrit-Phase. Dabei verringert sich der Gehalt an Kalziumsulfat. Das wird durch kennzeichnende Linien auf dem Diffraktionsgramm(d/n=0,763; 0,429; 0,377; 0,302; 0,287; 0,221; 0,208; 0,167 und 0,162nm) bestätigt. Die Bildung des Kalziumsulfat-Halbhydratsin der Gegenwart von Sattdampf wird durch kennzeichnende Linien auf dem Diffraktionsgramm (d/n= 0,599; 0,346; 0,300; 0,270; 0,218nm) bestätigt.

Während der durchgeführten Untersuchungen ist es festgestellt, dass der Dehydratationsprozess bei der Erhöhung der Temperatur der hydrothermalen Bearbeitung beschleunigt wird. Die rapide Verringerung der Kristallwassergehalts in der Struktur des Kalziumsulfat- Doppelhydrats führt zur Bildung des Kalziumsulfat-Halbhydrats. Die Untersuchungsergebnisse zeugen davon, dass die vollständige Bildung des α-Kalziumsulfat-Halbhydrats unter Temperatur von 123°C geschieht. Bei der Druckerhöhung bis zu 6atm endet der Dehydratationsprozess unter Temperatur von 120°C. Die nachfolgende Temperaturerhöhung mittels Sattdampf führt zur Bildung des wasserfreien Kalziumsulfats (Anhydrit). Bei den physikalisch-chemischen Untersuchungen ist es festgestellt, dass bei der Bearbeitungstemperatur von 125°C der Anhydritgehalt 20,12% beträgt.

Untersucht wurden die Phasen-und Strukturänderungen bei der Dehydratation des Gipssteines je nach den Parametern der hydrothermalen Bearbeitung und Fraktionszusammensetzungen der Rohstoffgemische unter Verwendung von hydrothermal bearbeiteten Prüfkörpern.Dabei wurden die optimalen Steinabmessungen (120-180mm), Druckgröße im Druckkessel und Dauer des isothermen Haltens bestimmt. Die Untersuchungen zeugen davon, dass die Gegenwart von Kalziumsulfat-Doppelhydrat (bis zu 5 Massen-%) im Produkt der

hydrothermalen Bearbeitung zur fast zweimaligen Verringerung der Festigkeitseigenschaften des Gipsbindemittels führt. Außerdem verringert sich die Abbindezeit des Gipssteines. Dabei wird das Wasser-Gips-Verhältnis (Wasserbedarf) größer. Bei der Verringerung des Gehalts an Kalziumsulfat-Doppelhydrat im Bindemittel werden die Festigkeitseigenschaften höher und wird das α-$CaSiO_4 \cdot 0{,}5\ H_2O$ mit den guten Abbindeeigenschaften gebildet. Auf Grundlage der Ergebnisse von Betriebsversuchen sind die wissenschaftlich fundierten Empfehlungen bezüglich der zweckmäßigen technologischen Kenngrößen bei der Produktion in Betriebsbedingungen von hochfesten Gipsbindemitteln der α-Modifikation von Marken Γ-18 und Γ-20 aus dem Gipsstein ohne Zugabe von irgendwelchen Zusätzen ausgearbeitet [3-5].
Es ist festgestellt, dass das untersuche Bindemittel solche Vorteile, wie hohe Druck- und Biegefestigkeit, minimale Dauer zwischen dem Abbindebeginn und Abbindeende, minimale räumliche Ausdehnung, minimale Wasser-Gips-Verhältnisse (d.h. der Komplex von günstigsten bautechnischen Betriebseigenschaften eines hochfesten Bindemittels) hat. Es zeigte sich, dass die festgestellte Gesetzmäßigkeit als Folge der Optimierung der Zusammensetzung und Struktur des festen Gipsteiges (Gipssteines) von großer Bedeutung ist.

Zusammenfassung

Während der experimentellen und physikalisch-mechanischen Untersuchungen ist es festgestellt, dass eine lineare Abhängigkeit der Festigkeit des Gipssteines vom Mengengehalt an Kalziumsulfat-Doppelhydrat (Kristallohydrat) im Naturstein beobachtet wird. Es ist festgestellt, dass die Qualität des α-Kalziumsulfat-Halbhydrats nicht nur vom Gehalt an Kalziumsulfat-Doppelhydrat, sondern auch von der Beschaffenheit und Menge von Begleitstoffen (z.B. chemischen Reagenzien) abhängig ist. Davon zeugen die experimentellen und theoretischen Untersuchungen.
Auf Grundlage der durchgeführten Untersuchungen sind die optimalen technologischen Verfahren der hydrothermalen Bearbeitung des Kalziumsulfat-Doppelhydrats in den Druckkesseln unter Verwendung des Sattdampfs bestimmt.

Literatur

/1/ Жонузоков А.А., Талипов Н.Х. Физико-химические процессы, происходящие при гидротермальной обработке сульфатсодержащих композиционных шихт // Ж. Композиционные материалы.- Ташкент, 2009. - №3.С. 10-11.

/2/ Ферронская А.Ф., Баранов И.М., Коровяков В.Ф. Эфективные гипсовые материалы и изделия. // Строительные материалы. 1998. №8. С. 20 - 21.

/3/ Talipow N.H., Tulljaganow A.A., Talipow D.N., Irismetow H.E., Dshurajewa N.H. Die Verwendung der modifiezierten Gipsbindemittel bei der Produktion von Weimarer gipstagung Weimar gypsum conferenc. 2015 P-1-54. -C.2-715-719.

/4/ Talipow N.H., Negmatow S.S., Talipow D.N., Rawschanow S.A..Achmedow K.M. Die Produktion von feuerfesten Gipspappenplatten unter Anwendung von Alumosolikat-mikrosphдren. Weimarer gipstagung Weimar gypsum conference. 2015 P-1-55. -C.2-721-725.

/5/ Талипов Н.Х.,.Ирисметов Х.Э., Досанова Г.М. Формирование структуры полугидрата сульфата кальция при термической обработке дигидрата сульфата кальция. Ташкент, Ж. Композиционные материалы. 2015, №3 -С. 77-78.

Nigmatulla Hamidowitsch Talipow,
Dr. rer. techn., Prof.,
Staatsbetrieb „Fan waTarakkijet“
der TaschGTU ,
MirsoGolib, 7a, 100 174 Taschkent

Abdukabul Abdunabijewitsch Tulaganow,
Dr. rer. techn., Prof.,
Rektor der Staatsuniversität Buchara
Ikbol 11, Buchara

Irismetow Hidojat Egantajewitsch
Forscher-Praktikant, Staatsbetrieb,
„Fan wa tarakkijet“
der TaschGTU,
MirsoGolib, 7a, 100174 Taschkent

Sojibshon Sodikowitsch Negmatow
Mitglied der Akademie der Wissenschaften der Republik Usbekistan, Betriebsleiter, Staatssbetrieb „Fan wa Tarakkijet“ der TaschGTU
MirsoGolib, 7a, 100 174 Taschkent

Tojiew Inom Ilchomowitsch
Technolohische Institut Buchara
Mustakillik, 15. Buchara

UNBURNING ALKALINE BINDERS BASED ON DIABASE-PYROXENITE

Tulyaganov A., Khodjayev N., Saydullayev A.
Republic of Uzbekistan
Tashkent Architectural - building institute

One of the basic priority directions of market economic reforms in Uzbekistan is manufacture expansion export and import replacement the quality production capable successfully to compete to foreign analogues in the world market. It is known that the most priority direction in an industry of building materials is manufacture of mineral knitting substances and various materials on their basis/1/.

However, last decades, huge emissions CO_2, high material- and power consumption of an end-product, have caused of search of ways of decrease manufacture of the cements one of which working out and introduction is not enough - and without clinker alternative kinds knitting. These knitting receive alkaline activation thin dispers alyumosilicates a technogenic origin and forming the stone materials consisting from a low basis of hydrosilicates of calcium, silicon acid, alkaline and alkaline-alkalineground hydroalyumosilicates, hydroaluminates/1/.

Knitting from alyumosilicates a natural origin are called unburning alkaline binders (UAB).

As a result, of researches basic possibilities of use of rocks for reception of composite knitting materials are received. Efficiency of introduction in alyumosilicate structure knitting of clinker of cement is thus shown at hydration by soda for improvement of physical and chemical characteristics and to increase of physic-mechanical properties, both on early, and at late stages of harden the knitting. However activity of the received knitting materials remains rather low, and the maximum durability is reached only in conditions warmly damp processing (WDP) knitting that considerably reduces efficiency of use investigated knitting in comparison with known cement and slag-alkaline knitting, and prospects of development of building manufacture in a direction of working out high-strength and fast harden materials, predetermine necessity of optimization of structures knitting and definitions of effective borders of use diabase-pyroxenite at reception UAB. On the basis of the spent researches, optimization of structure of cement stone UAB and creations on their basis of effective materials with the set properties, have been spent works on optimization of structures knitting with use alunite and the alumina-alkaline containing breeds and ic slag (ETPhS).

Major factors for carrying out of experiments, had been chose a parity in knitting diabase-pyroxenite (X1), density of a solution of an alkaline component (X2) and a solution-slag the relation (X3), estimated on solution-slag the relation. For the account of conditions of harden and speeds of a set of the durability, knitting samples after manufacturing were exposed a warmly dump processing then were tested on durability at compression. Experiments were spent in small samples in cubes 20x20x20 mm. As alkaline components, it is used disilicate sodium. Conditions of planning of experiment are resulted in table 1.

Table 1. Conditions of planning of experiment

Factors		Variation levels				
Natural kind	The coded kind	-1,63	-1	0	+1	+1,63
The maintenance diabase-pyroxenite	X_1	23,7	30	40	50	56,3
Concentration $Na_2Si_2O_5$	X2	1,1	1,138	1,2	1,262	1,3
Solution-slag relations	X3	23,37	24	25	26	26,63

As a result of the spent work and processing of results the following equation of regress allowing is received will estimate influence of the chosen factors on physic-mechanical properties UAB, and to define area of optimum structures knitting:

$$y=88,18+19,3X1+11,82X2-15,13X12-243X22-3,125X1X2 \text{ (МПа)};$$

On the basis of the received dependences isoparametric diagrammes are constructed. From received isoparametric diagrammes it is possible to conclude that, activity of the knitting depends from quantity of the maintenance of investigated breeds, concentration and quantities of an alkaline component at structure knitting 1:1 (diabase-pyroxenite: ETPh slag). At hydration, durability of samples makes almost 50 % of durability of analogical samples on the basis of pure ETPh slag. At introduction, diabase-pyroxenite in side-altars of 20-45 % in the knitting allows to lower quantities ЭТФ of slag on 20-45 %, and to receive knitting durability 70-50 МПа.

Fig. 1. The isoparametric diagramme of durability UAB depending on the maintenance of used breeds and density of an alkaline component.

For the purpose of an effective utilization of studied rocks researches directed to diabase-pyroxenite use as a partial substitute electrthermphosphoric slag (ETPhS) have been conducted and to receive the displaced knitting substance - UAB.

At solution DSN of structure in the ratio 1:1 (ETPh slag: diabase-pyroxenite) has shown durability 70 MPa that makes 67 % of durability pure ETPh slag (tab. 2).

Table 2. Durability UAB on a basis diabase-pyroxenite (WDP)

№	ETPh slag, %	Diabase-pyroxenite, %	Kind of an alkaline component	Durability on compression (MPa)
1	100	0	DSN	104
2	80	20		97
3	70	30		93
4	60	40		78
5	50	50		70

Process of hydration harding consists of two stages: dissolution of initial substances and allocation of connections in the form of hydrates. Process is accelerated, as well as at dissolution of firm substances, with increase in dispersion of a material, i.e. a subtlety of a grinding knitting, and with temperature growth.

For research of processes of hydration and structuration studied terms of harding and plastic durability. To these researches in addition studied durability in early terms and structure of products of hydration. Influence of change quantity of an additive, a kind and density of an alkaline component and solution-slag relations on hydration and structuration UAB process is investigated.

Terms of harding measured the knitting on Vick's device. Reception the data of researches is spent on tab. 3.

The analysis of the received data have shown that with increase in quantity diabase-pyroxenite extends terms of harding that does knitting plastic and gives the chance to prepare easy the necessary samples. Thus term of harding knitting in the ratio 1:1 (ETPh slag : diabase-pyroxenite) begins from 06 minutes and comes to an end in 27 minutes after test preparation. At hashing of the same structure knitting on lowered concentration DSN (ρ=1200 the kg/m^3) of harding begins after 4 minutes and comes to an end in 19 minutes after dissolution.

Table 3. Term of harding the knitting

№	Diabase-pyroxenite, %	ETPh slag %	Alkaline component		s/s	Term of harding, hour : minute		Durability at compression (MPa)
			a kind	Density, g/sm^3		start	end	
1	50	50	DSN	1,3	26	0:03	0:10	55,8
2	50	50		1,2	26	0:06	0:27	40,0
3	40	60		1,3	26	0:03	0:08	56,0
4	40	60		1,3	27	0:04	0:19	56,8

In the resulted data of experiment on term research harding it is visible that, process of hydration of structuration UAB is influenced considerably also by concentration (density) of a used alkaline component.

With reduction of concentration of an alkaline component, term of harding is extended, but durability knitting strongly falls (tab. 3).

Researches of plastic durability of the knitting were spent on the same structures which studied for term of harding and on durability. Plastic durability of the knitting defined by means of conic plastometr Hoppler consistometer. Size of plastic durability it was calculated by means of the formula:

$$R = \frac{K \bullet P}{h}$$

Fig. 2. Plastic durability of the knitting

Results of tests of samples after warmly dump processing, in 28 and 90 days of natural storage are resulted in table 4.

The analysis of results testifies that UAB with use diabase-pyroxenite hardens and stably type durability in time irrespective of conditions of processing and storage of samples. As a rule, durability of the samples subjected warmly dump processing, above, than durability of samples after harding in normal conditions.

Use as an alkaline component disilicate sodium allows to raise in 2-3 times durability properties of an artificial stone. Application knitting with use diabase-pyroxenite at warmly dump processing allows to receive a high-strength artificial stone, thus durability after WDP makes - 43,4-96,5 MPa. Durability of samples at harding in normal conditions much more low. Durability of a stone in 28 days makes 10-60 % from durability of samples after warmly dump processing.

Studying of change of durability of samples depending on time and a condition of harding have shown that the difference of indicators of durability of the knitting comes nearer to each other. At knitting addition diabase-pyroxenite in 10 and 20 % the durability difference makes after WDP - 105,7 MPa, after 28 days - 77 MPa, and in 90 days - 60 MPa.

Table 4. Change of durability in time after warmly dump processings

ETPh slag, %	Diabase-pyroxenite, %	Strength at compression, MPa		
		after WDP	28 days	90 days
100	0	110	126,6	171
90	10	96,6	117	159,4
80	20	86	109,4	153,4
70	30	70	97,9	134
60	40	48,8	86,3	119
50	50	43,4	64,6	89

Table 5. Change of durability in time knitting of natural harding

ETPh slag, %	Diabase-pyroxenite, %	Strength at compression, MPa		
		after WDP	28 days	90 days
100	0	93	101	102
90	10	88	92	103
80	20	83	89	99
70	30	68	81	92
60	40	62	76	87
50	50	54	69	78

References

1. Tulaganov A.A. Basis of unburning alkaline knitting and concrete. The manual. Tashkent, Navruz, 2015. - 248 p.

L.I. Sycheva, A.K. Levashova

Effect of mechanoactivation on the properties of anhydrite binder out of phosphogypsum

Indroduction

Because of a continuous growth of production output, depletion of natural resources and their feeble replacement owing to the growing amount of production-induced wastes, this problem has become major and challenging. The most effective solution of the problem assumes the use of by-products instead of natural raw materials, in particular, for the production of construction materials.

An example of a by-product that could be a fully substitute for a natural raw material is phosphogypsum – a basic waste of orthophosphoric acid production. At present phosphogypsum is practically not processed in Russia and according to figures of the Scientific & Research Institute for Fertilizers and Insectofungicides (NIUIF) about 170 mln. tons of phosphogypsum wastes are accumulated in the dumps of the RF chemical plants.

Phosphogypsum contains up to 98% of calcium sulphate dihydrate and can be used as a prime quality feedstock for production of gypsum and anhydrite binders. However the application of phosphogypsum is constrained due to its physiochemical properties, in particular, due to presence of water-soluble admixtures in its composition that negatively affect the properties of low temperature gypsum binders [1].

Phosphogypsum-based anhydrite binder has a considerable advantage compared to a binder out of natural gypsum rock, namely it hardens and acquires compression strength without hardening activating agents [2]. Anhydrite binders along with the gypsum binder are the major components of dry mix mortars that are found an extensive application in the construction industry. Such a composition has a number of valuable properties inclusive of higher compression strength and water resistance.

One of the possible ways to have an effect on a binder is mechanical and mechanochemical activation [3] allowing for the improvement of the material properties.

The aim of this experimental work is to study the influence of mechanical activation process at various stages of phosphogypsum-based anhydrite binder production

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Phosphogypsum waste of a chemical fertilizer plant was used as a source material. The material was sampled directly from the process line and had a following composition (Table 1).

High content of 'sour' water-soluble admixtures in phosphogypsum is confirmed by the slurry pH equal to 3.0. Phosphogypsum contains 96 wt. % of calcium sulphate dihydrate. X-ray phase analysis results illustrate that phosphogypsum is represented mainly by dihydrate and a small amount of calcium sulphate hemihydrate.

Tab. 1:
Phosphogypsum Chemical Composition

Oxide	CaO	SO_3	P_2O_5	P_2O_5 wat.	H_2O	F	F water	R_2O_3	MgO	SiO_2	R_2O
Content,%	39.5	56.7	1.16	0.6	19.6	0.58	0.47	1.83	0.04	0.97	0.41

Phosphogypsum heat pattern shows peaks of endothermal effects at 140 and 180°C corresponding to the removal of 1,5 и 0,5 of water molecules from calcium sulphate dihydrate. Maximum of the exothermal effect falls on 425°C when the restructuring of gypsum crystal texture takes place.

Phosphogypsum contains 9.2% of particles which size is less than 10 µm and 22% of particles larger than 100 µm. Particle average size is 69 µm.

Superplasticizers Melment F 15 G (here below - Melment) and C-3 were used as plasticizing agents for mechanochemical activation. Melment is a melamine-based sulfonated powdered polycondensation product produced by a spray drying method. C-3 is a fine powder of brown color that features a mix of polymethylene-naphthaline-sulpho acid sodium salts of various molecular weight.

2.2. Experimental Process

Phosphogypsum and anhydrite binder mechanical and mechanochemical activation took place at various slurry mixing stages by the following methods.
Primarily, an influence of phosphogypsum slurry mechanical activation on its properties was studied. Mechanical activation of slurry took place at a rotary pulsation laboratory apparatus, in liquid phase, at 1:2 solid-to-liquid ratio, for 0.5÷8 minutes. Eventually, after mechanically activated slurry filtration, solid phosphogypsum sediment of 25-30% moisture content that was subsequently used for production of anhydrite binder, and filtrate were obtained.

Anhydrite binders were produced by mechanically activated phosphogypsum calcination at 800 and 900°C and isothermal exposure for two hours. Then, the produced binder was milled till complete passing through 0.125 mm mesh sieve.

The second method of the material preparation assumed anhydrite binder mechanical activation in a grinding unit. Anhydrite binders were also produced by phosphogypsum calcination at 800 and 900°C. The produced binders were subjected to grinding till complete passing through 5 mm mesh sieve and pulverization in a planetary mill for 3, 6 and 9 minutes. Then the properties of so produced binders were compared with the properties of a binder ground in a porcelain jar till complete passing through 0.4 mm mesh sieve.

At the analysis final stage the properties of anhydrite binders subjected to postcalcination mechanochemical activation were studied. For the binder mechanochemical activation the same grinding unit as for the mechanical one was used. Mechanochemical activation took place in presence of Melment and C-3 superplasticizers.

3. Results and discussion

For the *investigation of processes occurring in phosphogypsum at its mechanoactivation*, first of all, the filtrate parameters were determined: pH value and concentration of Ca^{2+} ions (Fig. 1).

Fig. 1: Filtrate properties of mechanoactivated phosphogypsum slurry

At phosphogypsum mechanoactivaion the 'sour' water-soluble admixtures are partially outwashed; in particuar, at mechanoactivation beginning the maximum quantity of PO_4^{3-} and F^- ions transfer into water. In 2 minutes after mechanoactivation beginning in filtrate, the minimum amount of 'sour' admixtures and maximum content of Ca^{2+} ions can be observed in the solution, however, after that, the solution pH and content of Ca^{2+} ions start to decrease again. Possibly it is attributed to that during such mechanoactivation time a parrtial compensation of calcium anions by cations takes place in the solution. When the threshold concentration is achieved, the low soluble in water calcium phosphates start to crystallize.

The results of grain size analysis of phosphogypsum mechanoactivated for 3 minutes showed that in the process of phosphogypsum slurry mechanoactivation the reduction in size was mainly typical for particles which size exceeded 100 μm, and the average size of phosphogypsum particles decreased from 75 μm to 67 μm.

Mechanoactivation causes gypsum dehydration temperature decrease: 'dihydrate to hemihydrate' transfer occurs already at 125°C, 'hemihydrate to anhydrite' – at 161°C and rearangement of structure can be already observed at 385°C. The shift of endothermal effects to the lower temperature range can be conditioned by the increased concentration of phosphogypsum crystal structure defects in the process of its mechanoactivation.

The properties of mechanoactivated phosphogypsum-based anhydrite binders were studied as well. Anhydrite binders produced at 800 and 900°C hardened at normal conditions without activating agents. For properties of these binders refer to Table 2.

Normal thickness of binders produced at 800°C, irrespective of mechanoactivation time, was 30-33%; beginning of setting – 2 hours max.; end of setting – 4 hours max. Densities of mechanoactivated phosphogypsum-based binders was approximately the same and significantly lower than the density of a raw phosphogypsum-based binder.

Possibly it is due to poorer sintering of mecanoactivated material at its calcining. PH values of binder slurries differ insignificantly, however there is a tendency of pH decrease with the increase in raw phosphogypsum mechanoactivation time. Possibly it is related to a partial decomposition of more defective and, consequently, active raw phosphogypsum-based anhydrite, that results in the increase of pH. Such binders are airy and their softening coefficient does not exceed 0.52.

Tab. 2:
Properties of anhydrite binders produced by calcination of mechanoactivated phosphogypsum.

Mechano-activation time, min.	800 °C		900 °C				
	ρ, kg/m^3	pH	Setting time, h-min		ρ, kg/m^3	pH	$K_{in\ 28\ days}$
			beginnin	end			
0	2.49	6.32	3-50	5-00	2.82	6.76	0,65
3	2.33	6.19	2-10	2-55	2.95	6.98	0.63
5	2.31	5.81	2-05	2-50	2.97	7.06	0.62
8	2.32	6.17	2-00	2-30	3.20	6.99	0.58

Irrespective of mechanoactivation time, the normal thickness of binders produced at 900°C is 25-27%. Phosphogypsum mechanoactivation leads to a considerable decrease of binder setting time, insignificant increase of density and higher pH values (Table 2). Phosphogypsum mechanoactivation causes only slight variation of water resisting properties of the studied binder samples.

If calcination temperature rises from 800 to 900°C it leads to higher material density, pH value and improved water resisting properties. Calcination temperature has insignificant effect on the setting time of mechanoactivated phosphogypsum-based binders.

It is found that mechanoactivated phosphogypsum-based binders and raw phosphogypsum-based binders demonstrate slow gaining of compression strength. Binders produced at 900°C have higher compression strength on 28th day in comparison with those ones produced at 800°C (Fig. 2). There is a tendency of a binder hydraulic activity decrease with an increase in mechanoactivation time.

a

b

Fig. 2: Compression strength of anhydrite binders produced at 800 (a) and 900°C (b) versus phosphogypsum mechanoactivation time.

Possibly it is associated with that during phosphogypsum slurry mechanoactivation the admixtures are washed out from phosphogypsum into filtrate, whereas namely the presence of admixtures in the raw material favors hydraulic activity of anhydrite binder produced.

So, preliminary mechanoactvation of phosphogypsum has insignificant effect on the properties of produced binders and, despite the decreased setting time, leads to a significant delay of hydration process and, consequently, to a slower gaining of compression strength.

The next step of the experimental work was *the study of properties of raw-phosphogypsum-based mechanoactivated binders*.

Those binders also hardened without addition of hardening activating agents. The maximum normal thickness (30-31%) was demonstrated by the binder control sample produced by calcination at 800°C; the normal thickness of the remaining binder samples was in the range from 26 to 28%. Mechanoactivation caused a decrease in binder setting time (Table 3).

Tab. 3:
Properties of prosphogypsum-based mechanically activated anhydrite binders

Mechano-activation time, min.	800 °C			900 °C		
	D [4;3], μm	Setting time, h-min		D [4;3], μm	Setting time, h	
		beginning	end		beginning	end
0	48.3	3-30	4-00	33.55	3-48	5-00
3	16.97	2-48	3-18	26.96	1-54	2-24
6	12.82	2-30	3-18	23.84	1-48	2-12
9	11.03	2-18	3-36	15.45	1-36	2-00

Compression strength of mechanically activated anhydrite binders was specified (Fig. 3). The samples had rather high initial compression strength. Already on the 3rd day of hardening compression strength of phosphgypsum-based mechanically activated binders exceeded that of the control samples.

Mechanical activation in a planetary mill of anhydrite binder produced at 800°C on the 28th day of hardening revealed an improvement of compression strength by 2.5 – 3.5 times. Binders produced at 800°C gained the compression strength quicker, whereas the binders produced at 900°C demonstrated on the 28th day of hardening higher water resistance and compression strength values. A final stage of the experimental work was *the study of mechanochemical activation in presence of plasticizing agents* effect on anhydrite binder properties. Binders produced at 800°C and mechanoactivated with C-3 additive had 4-hour min. setting time irrespective of the plasticizing agent amount, and their compression strength on the 28th day of hardening was 5 MPa max. Binders produced at 900°C had 6-hour min. setting time and didn't gain any substantial compression strength on the 28th day of hardening. Possibly the reason for this is that in the process of mechanochemical activation there was a chemical adsorption of

superplasticizer on binder particles that resulted in surface screening and, consequently, in a decreased hydraulic activity of the material.

a b

Fig. 2: Compression strength of mechanoactivated anhydrite binders produced at 800 (a) and 900°C (b) versus mechanoactivation time.

The binder produced at 900°C and mechanoactivated with Melment plasticizer demonstrated worse breaking to pieces capability and bigger average size of particles. In this case, any further increase of the plasticizer amount practically didn't affect particle size distribution that is due to a considerable aggregation of the binder particles.

Depending on the plasticizer amount the normal thickness of anhydrite paste decreased from 28 to 19% and practically didn't depend on the binder mechanoactivation time.
At mechanochemical activation with 0.7-1% of Melment plasticizer the binder setting time demonstrated a sharp rise. The further increase of the plasticizer amount resulted in a decrease in setting time; however the setting time still remained longer than that of the binders without a plasticizing agent. In a range of binders with the similar amount of plasticizing agent there was observed tendency to setting time increase with the increase in activation time.

Table 5:
Compression strength of mechanochemically activated binder produced at 900°C

Melment, %	Compression strength, MPa					
	7th day			28th day		
	Mechanochemical activation time, min.					
	3	6	9	3	6	9
0	9.8	23.5	22.9	34.7	46.5	44.7
0.7	8.5	9.1	23.4	10.2	15.0	27.1
1	9.6	10.0	24.6	14.0	15.5	29.5
2	3.7	17.3	21.2	11.4	23.7	23.8

3	3.5	10.2	9.4	8.6	24.0	18.4
4	2.3	-	-	2.9	-	-

Such behavior can be explained by a mechanical consolidation of a polymeric enclosure on binder particles with an increase in its mechanochemical activation time. What concerns the normal thickness, in the range of mechanochemicaly activated binders produced at 900°C, the most optimum was the binder mechanically activated for 3 minutes with 1% of the plasticizing agent. Judging by the compression strength characteristics (Table 5), the best were the binders activated for 9 minutes with 0.7 – 1% of Melment plasticizing agent.

An increase in mechanical activation time leads to an increase in ultimate compression strength, whereas with an increase in plasticizing agent amount there is a tendency to the binder strength retrogression.

Binders produced at 3-minute mechanochemical activation of phosphogypsum calcined at 800°C are ineffective and doesn't demonstrate significant compression strength, whereas an increase in mechanochemical activation time to 6 minutes contributes to the binder compression strength improvement to 20-30 MPa (Tab. 8).

Tab. 6:
Compression strength of mechanochemically activated binder produced at 800°C

Melment, %	Compression strength, MPa			
	7th day		28th day	
	Mechanochemical activation time, min.			
	3	6	3	6
0	26.9	30.0	26.9	30.0
0.7	1.5	20.2	1.5	23.4
1	1.7	23.3	2.6	28.5
2	3.6	20.5	5.1	22.2
3	1.0	-	1.1	-
4	3.3	-	0.3	-

Compression strength variation trend is similar to that of the binder produced at 900°C: addition of a plasticizer at binder mechanical activation leads to retrogression of ultimate compression strength, whereas an increase in mechanoactivation time favors the improvement of binder compression strength.
The coefficient of mechanochemically activated anhydrite binders doesn't exceed 0.8.

4. Conclusions

Phosphogypsum slurry mechanoactivation for 3 minutes results in a decrease in dehydration temperatures of calcium sulphate dihydrate, at an average, by 17°C, and in a decrease in temperatures of soluble anhydrite transfer into insoluble one - by

40°C. At this, the amount of phosphogypsum fine fraction increases and its average particle size decreases from 75 to 67 μm.

An influence of phosphogypsum mechanoactivation on anhydrite binder properties was studied. Compression strength of the binder produced at 800°C improves from 15 to 26 MPa on the 28th day, whereas the compression strength of the binder produced at 900°C doesn't exceed the one of the raw gypsum-based binder and is 22.5 MPa.

Mechanoactivation of phosphogypsum-based anhydrite binder results in a decrease in setting time and an improvement of ultimate compression strength on the 28th day by 1.5 – 3 times.

It is determined that *mechanochemical activation of anhydrite binders* in presence of Melment F 15 G superplasticizer leads to an improvement of compression strength in comparison with the nonactivated binder, however doesn't reach the compression strength of the binder mechanically activated without any plasticizing agent.

The plasticizing agent optimum concentration is 0.7-1%. An increase in mechanical activation time leads to the improvement of compression strength, whereas an increase in the plasticizing agent amount leads to the binder compression strength retrogression.

Judging by the effect of various mechanoactivation methods on anhydrite binder properties, these methods can be arranged in the following sequence: mechanical activation of a binder → mechanochemical activation of a binder in presence of a plasticizing agent → mechanical activation of phosphogypsum slurry.

References

[1] V.V. Ivanitsky, P.V. Klassen, A.A. Novikov and others. *Phosphogypsum and its application fields.* Khimia, Moscow, 1990. 224 p.

[2] L.I. Sycheva, A.K Levashova. *The influence of the nature of the plasticizer on the properties of anhydrite binder.* Success in chemistry and chemical technology. №7, 2016, p.58 – 60.

[3] P.Yu. Butyagin. *Mechanochemistry Problems and Prospective Trends.* Success of Chemistry, 63 (12), 1994, p. 1031 – 1043.

Autors:

Sycheva Ludmila Ivanovna
D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
Geroev Panfilovtsev st., 20, korp.3
125480, Moscow
lis@rctu.ru

Levashova Anastasia Konstantinovna
D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
Geroev Panfilovtsev st., 20, korp.3
125480, Moscow

Harcenko I.Ja., Baschenow M. I., Harcenko A.I., Khozyin, W.G.

Nanomodifizierte Injektionsbindemittel für Bodenverfestigung

1. Einleitung

Für die Aufgaben, die mit der Aneignung des unterirdischen Raumes unter den Bedingungen der dichten städtischen Bebauung verbunden sind, werden verschiedene Bautechnologien verwendet, zu denen solche speziellen Forderungen, wie einie kleine Abmessung, die Geräuschlosigkeit, die ökologische Sicherheit, sowie die Brand- und die Explosionssicherheit vorgelegt werden. Dabei, im Unterschied zu den gewöhnlichen Bautechnologien, der Wert und die Fristen der Ausführung der geotechnischen Arbeiten nach der Baugrundverdichtung und der Baugrundverbesserung, werden als Kriterien nicht betrachtet, die die Effektivität ihrer praktischen Anwendung bestimmen.

Derzeit verschiedene Methoden und die Technologien der Baugrundverdichtung und der Baugrundverbesserung unter Verwendung von verschiedener polymerer Systeme, der flüssigen Gläser, und mineralischen Bindem itteln entwickelt und gut gemeistert wurden/1/. Analyse von in- und ausländischen Erfahrungen im Einsatz verschiedener Technologien zur Baugrundverdichtung und der Baugrundverbesserung führt vor, dass am meisten technologisch, ökologisch sicher und langlebige Technologien basieren auf dem Einsatz von mineralhydraulischen Bindemitteln, die das allgemein akzeptierte Konzept der Zementation von Verdichtung und Erhärtung von Böden kombinieren. Seinerseits ist nötig es alle bekannt zur Gegenwart die Zementiertechnologien auf zwei Gruppen zu teilen: die «aggressive" und "leise" Technologien. Die Realisierung der “aggressiven" Technologien ist mit dem Verstoß der natürlichen Struktur des Bodens verbunden, da bei Auspressen die hohen Drücke bis zu 400 atm. und mehr verwendet werden. /2/ Dabei verlauft die volle Zerstörung der natürlichen Struktur des Bodens, ihre Druckstauchung oder die Ersetzung mit den Injektionsmischungen auf der Zementgrundlage. Die charakteristische Beispiele der "aggressiven" Technologien ist die Technologie der Strahlbodenzementation in ihren verschiedenen Modifikationen, sowie die Technologie des Hydrobruches oder s.g. "des Geoverbundwerkstoffs". Die "leise" Technologien der Zementierverdichtung und der Baugrundverbesserung sind auf dem Auspressen des Bodenstruktures im Regime der Imprägnierung gegründet. Dabei, die injective Mischung füllt die offenen Kapillaren und die Poren im Umfang des Bodens im Regime der Imprägnierung, ohne Verstoß seiner natürlichen Struktur aus. Falls sich der Boden im wassersaturierten Zustand befindet, welkt die injective Mischung auf der mineralischen Grundlage im Laufe der Imprägnierung das Wasser ab und nach dem Erhärten die Bildung von tatsächlich fehlerloser fester und wasserdichter Struktur ergebt./3/

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsmaterial/ Raw Materials

Für die Vorbereitung der Injektionsmischung, die Injektionsbefestigung des Bodens im Regime der Imprägnierung gewährleistet, werden die speziellen mineralischen Pulver

mit einer bestimmten Dispersität und chemischen und mineralogischen Zusammensetzung verwendet. Es wird unter Ausnutzung des speziellen technologischen Komplexes gewährleistet, der aus der dosierenden und Mischausrüstung mit dem Hochgeschwindigkeits- dispergierungsmittel mit der Anzahl der Wendungen von 1500 bis zu 800 U/min; dem Aktivator der vorbereiteten Mischung; der Pumpausrüstung mit der gleichzeitigen Regulierung des Drucks und der Intensität des Drückens entsprechend der bestimmten technologischen Dienstordnung; injektiven Manschettenrohren und zweiseitigen Packern besteht./1/

Zur Zeit sind auf dem Baumarkt Russlands etwas Arten von OTDW verschiedener Produzenten (die Tabelle 1) vorgestellt./5/

Tab.1:
Die Arten von Mikrozement, die diese Anforderungen erfüllen, und die Wirksamkeit ihrer Verwendung

Name des Mikrozements	Introcem Extra	Mikrodur R-X	Spinor A12	Rhenocem 900	Microleg 10
Korngröße, d95<	5,5	6	7	8	9
W/W Anwendungsverhältnis	4	4	2	3	1
Verbrauch pro Kubikmeter verankerten Bodens, kg	100	100	350	250	420
Die Kosten von einer Tonne des Werkstoffs	80000	120000	180000	150 000	180 000
Der Effektivitätskoeffizient der Benutzung	1,25	0,83	0,16	0,27	0,13

2.2. Experimental Process

Die Analyse verschiedener Methoden und der Technologien der Bodenverdichtung und der Bodenfestigung führt vor, dass die sogenannt "leise" Injektionstechnologie den Forderungen in vollem Grad entspricht, die zur Produktion der Injektionsarbeiten unter den Bedingungen der dichten Stadtbebauung angemeldet werden./4/ Dabei vorgelegt werden, ein Hauptelement der Technologie der Bodenbefestigung im Regime der Imprägnierung ihrer Struktur ist besonders das feinkörnige mineralische Bindemittel OTDW mit dem speziell ausgewählten Kornbestand und chemisch-technologischen Bestand.

Der prinzipielle Unterschied der Eigenschaften von OTDW von den in der Baupraxis verwendeten Mikrozementen besteht darin, daß OTDW in der Regel mittels der Luftscheidung der vorläufig vermahlenen mineralischen Komponenten mit ihrem nachfolgenden sorgfältigen Dosieren und der Homogenisierung hergestellt wird. Dabei, ihre Qualität wird nicht nach der spezifischen Oberfläche bewertet, wie es für die Klassifikation der Baumikrozemente, und nach dem granulometrischen Bestand fixiert, wie mindestens, drei Durchmesser der Körner üblich ist: d 10, D 50, d 95.

Gerade gewährleistet der streng wiedergegebene granulometrische und chemisch-mineralogische Bestand von OTDW das hohe Niveau der Fertigungsgerechtheit und

der Reproduktion der Eigenschaften der Injektionsmischungen, als hauptsächlich, die Errungenschaft mit dem Boden der Projektkennziffern gewährleistet wird.

Dabei, die technologischen Hauptkennziffern der Injektionsmischungen aufgrund von OTDW sind: die minimale Zähigkeit, kommensurabel mit der Zähigkeit des Wassers; die Sedimentationssteifigkeit; die hohe durchdringende Fähigkeit in die kapillarporöse Struktur des Bodens (die Verdrängungsfähigkeit); eine langwierige "Lebensfähigkeit" der Mischung; die Reproduktion der Eigenschaften; die Explosions- und Brandsicherheit; die garantierte Errungenschaft der Entwurfsdaten; die Nutzwirkung.

Jedes der Baumaterialien von ODTW auf dem Markt vorgestellten kann die wirksame Anwendung bei der Lösung verschiedener geotechnischer Aufgaben finden. In Anbetracht der riesigen Vielfältigkeit dieser Aufgaben und der Bedingungen ihrer Realisierung, ökonomisch wirksamer und technologisch zweckmässig kann die Anwendung von OTDW als kompositions- strickenden, vorgestellten von der Mischung der grundlegenden OTDW und der mineralischen Mikrofüllmassen, sowie der chemischen Zusätze, sein, mit deren Hilfe man die rheologische Eigenschaften der Injektionsmischungen, ihrer Verdrängungsfähigkeit, der Sedimentationssteifheit, der Intensität des Erhärtens und der endlichen Haltbarkeit der gebildeten Erdbetonmassive aktiv verwalten kann.

3. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Projektierung des Bestandes und der Eigenschaften von OTDW ist es nötig aufgrund der Verbundbindemitteln daraus zu stammen, dass die Hauptgesetzmäßigkeiten, die für Erdbeton bestimmt sind, des mittels der mechanischen Vermischung vorbereiteten Bodens und vorbereiteten Wassersuspension, den Gesetzmäßigkeiten nicht entsprechen, die vom Weg der Imprägnierung der Struktur des selben Bodens mit Suspension aufgrund von OTDW bekommen sind.

Abb. 1. Der Einfluss der Weise der Vorbereitung von Erdbeton auf die Druckfestigkeit: OTDW "Introcem-Extra"; W/B=3,0; der Boden - der Feinsand mit Mk=1,2

Wie es aus der Abb. 1 die Haltbarkeit bei der Kompression von Erdbeton sichtbar ist, ist es vorbereitet mittels der Imprägnierung der Struktur des Bodens als die Haltbarkeit, vorbereitet mittels der mechanischen Vermischung wesentlich höher. Wobei, dieser Unterschied wächst je nach der Erhöhung der wasserstrickenden Beziehung maßgeblich. Quantitativ kann man es durch den Verfestigungskoeffizienten "Ku" äußern:

Ku = Rn/Rc, wo:

Rn – die Festigkeit des Erdbetons nach der Imbibition;

Rc – die Haltbarkeit bei der Kompression des Erdtobetons, vorbereitet von der mechanischen Vermischung.

Es ist damit verbunden, dass bei der mechanischen Vermischung des Bodens mit Suspensions, habend das Niveau der wasserstrickenden Beziehung W/W=4,0 und mehr, die ausreichende Anzahl "des Zementleims" für die Bildung der Hülle um die abgesonderten Körner des Bodens und die Bildung der ununterbrochenen verbundenen Struktur fehlt. Außerdem wird bei der mechanischen Vermischung, zur Struktur des Erdbetons die zusätzliche Anzahl der Luft zugezogen, daß ein zusätzlicher Faktor der Senkung der Festigkeit ist. Bei der Bildung der Erdbetonmuster mittels der Imbibition ihrer Struktur mit Injektionssuspensionen, wird der ganze kapillare Porenraum des Bodens mit der Zementsuspension sich verhärtend ausgefüllt, tatsächlich die fehlerlose dichte Struktur bildend.

Einie überschüssige Anzahl des Wassers, die in den Bestand der Injektionsmischung für die Erhöhung ihrer Beweglichkeit und Verdrängungsfähigkeit eingeführt war, verbindet sich physisch oder chemisch in der kapillarporösen Struktur des Bodens, die die bedeutende Anzahl der nanodispersen Teilchen enthält. Außerdem, wird im Laufe der Imprägnierung der Struktur des Bodens von den Injektionsmischungen mit der hohen wasserstrickenden Beziehung der sogenannte Effekt der Filtration beobachtet. So wird die tatsächliche W/W Beziehung der Injektionssuspension, aufgestellt in den Porenraum des Bodens niedriger, im Vergleich zu ursprünglich, dass die erhöhte Haltbarkeit des Erdbetonmassives auch vermutet.

Abb. 2. Das strukturelle Modell des Bodens bei der Imbibition von der Injektionsmischung aufgrund OTDW.

Wesentlich kann man die höhere Haltbarkeit des Erdbetons nach der Imbibition, im Vergleich zur Haltbarkeit von Erdbeton, des von der bekommenen mechanischen Vermischung des Bodens und der Suspension, mit Hilfe des Modells anschaulich erklären, das auf die Abb. 2 vorgestellt ist.

Die Mikrostruktur des Bodens im natürlichen nicht zerstörten Zustand kann man wie das Dreistoffsystem, das aus den Körnern des Bodens besteht, sich befindend im dichten Kontakt vorstellen. Dabei sind die abgesonderten Körner den feinzerteilten, schluffigen, röntgen-amorphen Mineralien mit verschiedener hydraulischer Aktivität abgedeckt, und der Intergetreideraum ist von den offenen Poren und den Kapillaren vorgestellt, die das Bodenwasser gefüllt sein können. Bei der mechanischen Vermischung des Bodens mit Zementsuspension wird der natürliche Kontakt zwischen den abgesonderten Körnern des Bodens verletzt, geschieht zusätzlich die Verschiebung und die Erhöhung des Gesamtvolumens der Poren aufgrund der Luft, die bei der mechanischen Vermischung zugezogen wird.

Bei der Imbibition der Struktur des Bodens mit der Injektionssuspension aufgrund OTDW, wird der intergranulare kapillare Porenraum ausgefüllt oder wird von der sich verhärtenden mineralischen Mischung ersetzt, erhärtend und versiegelnd. Außerdem wird der amorphe schluffige Mantel um die Körner des Bodens, zur Entwicklung der Prozesse der Hydratation, begleitend Erstarrung der Injektionssuspension zugezogen, dass ein zusätzlicher Faktor der Verdichtung und der Festigung der Mikrostruktur des Erdbetons ist.

Die Forschung der Veränderung der Zeit der Imbibition (T) und des Pressendrucks (P) für hat vorgeführt, dass sich diese Charakteristiken in der Abhängigkeit hauptsächlich von der Konzentration der verwendeten Injektionslösung befinden und werden von den Gleichungen beschrieben:

$$T = 461\text{-}40{,}6\ W/W;\ R = 0{,}233 - 0{,}036\ W/W.$$

Unter Ausnutzung der Methoden RFA und DTA ist es vorgeführt, dass das feinkörnige Bindemittel strickend in Form das nanomodifizierte kolloidale System über die erhöhte Stufe der Hydratation schon auf dem Stadium der Vorbereitung von Suspension und der Produktion der Injektionsarbeiten hat. Es ist bestimmt, dass sich im Porenraum des Bodens das Kristallagregat, bestehend den Kristallen des Hydroaluminates des Kalziums, des Kalkhydrates, Zementbazillus und des Kalziumshydrosulfophyrit bildet, sowie die Gelstruktur, in die disperse Phase sind die Submikrokristalle der Hydrosilikate des Kalziums.

Die erfüllten Forschungen haben vorgeführt, dass bei der Bildung der Erdbetonmassive bei der Imbibition ihrer Struktur mit Suspensionen aufgrund OTDKW die Errungenschaft der Druckfestigkeit bis zum 25-30 MPa bei der wasserstrickenden Beziehung der Imprägnierkomposition W/W=2,0 … 4,0 gewährleistet wird. Dabei hatten die Muster, die mittels der Vermischung des vorläufig verflachten Bodens vorbereitet sind und Zementsuspension mit W/W=4,0 die Nullhaltbarkeit (die Abb. 5) hatten.

Die Forschung der Struktur der Erdbetonmassive, erfüllt hat unter Ausnutzung der elektronischen Mikroskopie, sowie der röntgenografischen und differential-thermischen Diferentialthermophasenanalysen vorgeführt, dass das feinkörnige Bindemittel in Form des nanomodifizierten kolloidalen Systems über die erhöhte Stufe der Hydratation schon auf dem Stadium der Vorbereitung von Suspension und der Produktion der Injektionsarbeiten verfügt. Es ist bestimmt, dass sich im Porenraum des Bodens das Kristallagregat, bestehend den Lebensmitteln der Hydratation OTDKW, sowie der Lebensmittel seiner Wechselwirkung mit den mineralischen Kompositionen des Bodens bildet.

Die Entwicklung der Prozesse der Hydratation in dieser Interphasenoberfläche, durch die Dicke in etwas Durchmesser der Atome oder der Moleküle, sich befindend unmittelbar auf der Oberfläche der Poren und der Kapillaren des Bodens, unterscheiden sich von den Eigenschaften innerhalb des Umfanges der Phase. Innerhalb des Umfanges des reinen Stoffes in fest, flüssig oder den Gaszustand ist ein beliebiges Molekül sich von den ähnlichen Molekülen umgeben. In der Grenzschicht des Moleküls befinden sich in der Wechselwirkung oder mit verschiedener Zahl der Moleküle oder mit den Molekülen verschiedener chemischer Natur.

Je grösser der Unterschied in der Gespanntheit der intermolekularen Kräfte, die in jedem der Phasen funktionieren, desto mehr potentielle Energie der Leitungsoberfläche. Die Effektivität der Einleitung der Teilchen vom Umfang weniger 10-7m in den Porenraum des Materials, das wesentlich die entwickelte Oberfläche hat, wird insgesamt auf der Senkung der energetischen Schwelle des Anfanges der Bildung den Kristallhydraten aus der Wasserlösung, die mit den Ionen der Klinkermineralien des Zements gesättigt ist, wie des Ergebnisses seiner Wechselwirkung mit dem Anmachwasser gegründet.

Nämlich, das hohe Niveau der Energie der Oberfläche der Nanoteilchen wird in diesem Fall verwendet, die zu den Zentren der Kristallisation dienen können, den Prozess der Bildung der Kristallhydraten beschleunigend und die Erhöhung der Haltbarkeit des kapillarporösen Werkstoffes gewährleistend. Die Keime der Hydrate entstehen in der unmittelbaren Nähe von der Oberfläche des Porenraumes, da ihre Bildung im Umfang der Lösung (in der flüssigen Umgebung) energetitscheski der weniger vorteilhafte

Kraftprozess ist. Hier verlaufen die kolloidchemische Vorgängen, in deren Ergebnis sich die kolloidalen Gele bilden.

Die Teilchen der neuen Phasen bilden stark anschwellend Kolloide infolge des Entstehens um sie der Solvathüllen. Daraufhin nehmen sie im Umfang (schwellen) und nach einer Weile erweisen sich im unmittelbaren Kontakt miteinander und bilden Koagulationseinheiten. Aus einer stark übersättigten flüssigen Phase der Zement-Wassersuspension scheiden die dreidimensionale kristallinische Keime mit dem Umfang im Durchmesser von 10-9m ab, die dann bis zu den Umfängen etwa 10-7m schnell vergrössert werden (koagulieren). Sie senken sich vorzugsweise auf der Oberfläche des Porenraumes.

Die Teilchen der Neubildungen werden mit der hohen Dispersität charakterisiert. Ihre spezifische Oberfläche bildet 200-400 m2/g, also die Kristalle der Hydrosilikate des Kalziums erreichen die Dicke von nur 2-3 elementarer Schichten. Bei der angegebenen Dicke der Kristalle von der Hälfte bis zu allen 2/3 sie ablegenden Atomen und den Ionen befinden sich auf der Oberfläche und, also werden sie mit der Präsenz der freien Energie, die bedingende Verbindung der Teilchen der Neubildungen und die Erstarrung des ganzen Systems charakterisiert.
Die Hydrosilikate des Kalziums verfügen über die Fähigkeit, die bedeutende Anzahl des Wassers zu verbinden, wenn die wachsende Kristallhydrate auf die Entfernung in einigen Durchmessern der Moleküle des Wassers miteinander von den kristallinischen Keimen dieser Phasen im Gefolge von die Fluktuationsengpackung der Moleküle der aufgelösten Stoffe zusammenwachsen. Im Porenraum kann sich das Kristallaggregat, bestehend den Kristallen des Hydroaluminates des Kalziums, des Portlandites, Zementbazillus und Calciumhydrosulfophyrites bilden, sowie der Gelstruktur, in die disperse Phase die Submikrokristalle der Hydrosilikate des Kalziums, was von den Forschungen der Struktur des Steines mit Hilfe der elektronischen Mikroskopie bestätigt wird.

Bei der Imprägnierinjektion von Sandboden entsteht die Kontaktzone, infolge der physikalischen und chemischen Prozesse, die zwischen abgeänderten Suspension und der Oberfläche der Poren gehen. Nach dem Bestand und dem Bau unterscheidet sich die Kontaktschicht vom Zementstein in den Rissen und den Leeren heftig. Die Forschungen der Kontaktschicht mit Hilfe des elektronischen abtastenden Mikroskops haben die Anwesenheit auf der Oberfläche des Porenraumes und dem sich entwickelnden Verbundwerkstoff das Vorhandensein des Portlandites, des Ettringites und Gruppen von C-S-H-Phase vorgeführt. Wobei, der Bestand der Kontaktschicht hängt auch von der physikalischen und chemischen Aktivität der Komponenten des Bodens ab.

Die Forschung der Reaktion, die auf den Oberflächen von verschiedene Boden verlauft: sauer - mit dem Inhalt von Si02 = 65 % (der Granit, der Granulit, der Pyroxenquarzporphyr); Zwischen- - mit dem Inhalt von SiO2 = 52-65 % (der Augit-Porphyr) und wesentlich - mit dem Inhalt von Si02 = 52 % (der Diabas, der Basalt, der verwitterte Basalt), sowie der Quarz, der Albit, der Orthoklas und die Karbonatbergarten (der Dolomit, der gemeißelter Kalkstein), hat vorgeführt, dass anfangs sind die Hauptgesteine mit etwas mehr Kalk verbunden als die sauren Gesteine.

Abb. 3. Balance von Hydratationsprodukten zum Härten von Erdbeton: "Introcem-Extra"; W/W=3,0; der Boden - der feinkörnige Sand mit Mk=1,2

Die Analyse der Hydratationsprodukten des verhärtenden Zementsteines in der kapillarporösen Struktur des Bodens hat neben dem Hydrosilikat, dem Zementbazillus und dem Portlandit vorgeführt.

Nach dem vollen Erhärten der Injektionsmischung, tatsächlich entwickelt sich die fehlerlose Struktur des Erdbetonmassives mit den physikalischen und mechanischen Projektcharakteristiken und den geometrischen Kennwerten.
Die Analyse der Hydratationsprodukten des Erdbeton-Massives bestätigt die aktive Rolle der amorphen der Sandphase des Bodens in der Bildung der Struktur und der Eigenschaften des Erdbeton-Massives bei Auspressen sie mit Suspensionen aufgrund OTDW in der Arbeitsweise der Imbibition. (Die Abb. 3).

Die Injektionsmischung aufgrund kompositions- OTDW besteht aus der Schlackenkomponente, der amorphen Mikrokieselerde, des Karbonatmehls und des alkalischen Aktivators, die nach der Masse und der Dispersität vereinbart sind. Die Ergebnisse der Forschung der Hydratationsprodukten, erfüllte unter Ausnutzung der röntgenografischen Phaseanalyse haben zugelassen das Vorhandensein der Hydratationsprodukten, die aus den Kalziumsilikathydraten, den Hydroaluminaten und Zementbazillus, des Portlandites, des Kalzites und gemischten Kristallhydraten mit den Einschlüssen des Mikroklins, des Muskowite, des Appites und der übrigen Elemente festzustellen, die in der natürlichen Struktur des Bodens bestehen sind. Die Analyse der Mikrostruktur und der kapillarporösen Struktur der gebildeten Erdbeton-Massiven hat vorgeführt, dass die verhärtende Injektionsmischung im Umfang der Kapillaren und der Poren des Erdbeton-Massives (die Abb. 4) dem dichten, praktisch fehlerfreien Verbundwerkstoff, der im Bestand außer den Hydratationsprodukten enthält, auch die Körner des Feinfüllstoffes, die Struktur des Hochfest- Mikrobetons bildend, vorgestellt ist.

Analyse der Porenstruktur des Boden-Zement-Massivs

Der Porenraum, %

Die Raumdichte, g/cm3

1 – Der Gesamtporenraum
2 – Die Kappilaren
3 – Die Sackporen
4 – Die reall Dichte
5 – Das Raumeinheitsgewicht

Der durchtränkte Boden

Der verstrickte Boden

Abb. 4. Die Analyse der Porenstruktur des Erdbetons: «Introcem – Extra»; W/W=3,0; der Boden - der feinkörnige Sand mit Mk=1,2

Die Kontaktzone zwischen der verhärtenden Injektionsmischung und den Körnern des Bodens hat die gleichartige und dichte Mikrostruktur auch, die die sichere gemeinsame Arbeit aller Elemente des Erdbetons gewährleistet. Die vergleichende Analyse der Porenstruktur des Erdbeton-Massives, das mittels der Imprägnierung der Struktur von der Mischung gebildet ist und nach der mechanischen Vermischung des Bodens den bedeutenden Unterschied wie im Umfang, als auch im Charakter der kapillarporösen Struktur vorgeführt hat. So ist es das Gesamtvolumen der Poren des Erdbetons nach der Imbibition mehr, als in 2,7 Male weniger, als des von der mechanischen Vermischung vorbereiteten Bodens und Suspension. Wobei, wenn im Erdbeton vorhanden sind fallen vorzugsweise, vorbereitet mittels der Vermischung des Bodens und der Suspension, die offenen Poren und die Kapillaren (mehr 85 %), und auf den Anteil der Sackporen daneben 15 % des Gesamtvolumens der Poren, so haben in der Struktur des Erdbetons, vorbereitet mittels der Imbibition im Gegenteil, die Poren und die Kapillaren den vorzugsweise geschlossenen Charakter.

Die gebildete dichte und undurchdringliche Struktur des Erdbetons, vorbereitet mittels der Imbibition der Struktur des Bodens, hat die räumliche Masse, kommensurabel mit der räumlichen Masse des dichten feinkörnigen Betons, während die räumliche Masse des Erdebetons, vorbereitet mittels der mechanischen Vermischung, der räumlichen Masse des porosierten feinkörnigen Betons entspricht. Das genug hohe Niveau der Dichte und der Gleichartigkeit des Erdbetons, vorbereiteten bei der Imbibition seiner Struktur, ist die Folge der hochen penetrationen Verdrängungsähigkeit der Mischung, die aufgrund Kompositions-OTDW vorbereitet ist. Wie die durchgeführten Forschungen, ungeachtet des hohen Niveaus der Wassergefülltheit der Suspension, habende W/W=2,0...5,0 vorgeführt haben, der Inhalt des Plastifizierungszusatzmittels leistet den wirksamen Einfluss wie auf die Verdrängungsfähigkeit der Suspension, als auch auf ihre Sedimentation-Steifheit.

4. Zusammenfassung

Die gelieferten Daten nach der technisch-ökonomischen Effektivität der Varianten der Projektlösungen realisiert auf den konkreten Objekten betonen, dass die genug hohen geraden Aufwände auf die Injektionsverfestigung der Boden unter Ausnutzung der feinkörnigen mineralischen Bindemitteln kein Kriterium der Auswahl der projekt-konstruktiven Lösung für die geotechnischen Projektaufgaben sind. Ein Kriterium des Vergleiches ist das Ergebnis der komplexen technisch-ökonomischen Berechnung der Varianten unter Berücksichtigung aller technischen und Wirtschaftsaspekte der Bedingungen und des Prozesses der Produktion der Arbeiten auf dem Objekt in diesem Fall.

Literatur

[1] Baydakov O. S., 2005, *Die Anwendung der Materialien «Mikrodur» für der Injektionsarbeiten bei der Bovenverfestigung und die Verstärkung der Konstruktionen*. Die Zeitschrift «Die Metro und die Tunnel», Nr.6, Moskau.

[2] Das Regelwerk nach der Projektierung und dem Bau. Метрополитены (Die U-Bahnen), 2004, СП (RW) 32-105-2004, Moskau.

[3] Panchenko A.I., Harcenko I.Ja., Alekseev S.V.: *Die Mikrozemente*, Das Lehrmittel - Moskau: Verlage ASW, 2014, - 76 S.

[4] Harcenko A.I., Bagenov D.A., Sugkoev Z.A.: Kompositbindemittel fur Hochdruckinjektionen bei wassergesatigten Boden. 19. Internationale Baustoftagung “IBAUSIL”, 13.09.-16.09.2015, Weimar, s. 367-374

[5] Harcenko I.Ja., Krivchun S.A., Harcenko A.I.: *Die Technologie und die Eigenschaften der Kompositbindemittel für die Verdichtung und die Festigung der Boden bei der Aufschließung des unterirdischen Raumes* //Die 1. Internationale wissenschaftlichen-praktische Konferenz INTERMETRO «Die Perspektiven der Entwicklung der U-Bahn unter den Bedingungen der intensiven Einführung der neuen Technologien», 17-18.12.2015, Moskau.

[6] Harcenko I.Ja., Merkin V.E.: *Die Anwendung der Technologie des Kompensationsdrückens für den Schutz der Gebäude und der Bauten beim Bau der Tunnel*. Der Transportbau, Nr.1, 2015, s.6-9

[7] Harcenko I.Ja. u.a.: *Die wissenschaftlich-technische Begleitung der Rekonstruktion des Objektes «das Mausoleum von W.I. Lenin auf Rotem Platz im Teil der Bodenverstärkung unter der Gründungen*. Die Gründungen, die Fundamente und die Bodenmechanik, Nr.1, 2015, s.2-7

Ansprechpartner/ Autors:

Dr.-Ing. Igor Jakovlevich Chartschenko iharcenko@mail.ru
Moscow Build State University
Moscow
Yaroslavskoye shosse, 26
129337 Moscow

Dr.-Ing. Marat Ildarovich Baschenov bajenov.m@gmail.com
Moscow Build State University
Moscow
Yaroslavskoye shosse, 26
129337 Moscow

Dr.-Ing. Aleksey Igorevich Chartschenko iharcenko@mail.ru
National Research
«InGeoStroy»
Yaroslavskoye shosse, 26
129337 Moscow

Dr.-Ing. Wadim Grigorievich Khozyin khozin@kgasu.ru
Kazan State University of
Architecture and Engineering
Kazan
Zelenaya str, 1
420043 Kazan

Firdous, R., Stephan, D., Jin, Y.

Investigation of Rhenish and Bavarian Trass as Geopolymer Precursor

1. Introduction

Sustainable development is economic, environmental and social uplift without depletion of natural resources [1]. Concrete is one of the most versatile, durable and most consumed construction material at a consumption rate of 1 ton per year per living person and only second after water. Ordinary Portland cement used in concrete is the major producer of carbon dioxide (CO_2) and is responsible for appr. 74 – 81 % of total CO_2 emissions [2]. On the other hand, cement industry has been ranked third after steel and aluminium industry for its higher energy consumption, causing 7 % of the global carbon dioxide (CO_2) emission with production of appr. 1 ton of CO_2 for every ton of cement. The extensive use of cement is major cause of global warming. The raw materials for its production are exhausting and getting short [3–5]. Improving the manufacturing process, optimizing kiln efficiency and of grinding system are rapid ways to reduce CO_2 emission, implemented in Germany as well [6]. However, it was recognized that to reduce the negative effects associated with use of cement it is necessary to develop alternative binding materials [6].

Geopolymers are class of inorganic binders which are synthesised at room temperature and therefore, there synthesis requires less energy [7,8]. Geopolymers are obtained by reaction of an aluminosilicate raw material with an alkaline activator generating a 3-dimensional gel structure in which silicon and aluminium are tetrahedrally bonded while sharing all the oxygen atoms [7]. The negative charge occurred due to change of aluminium coordination from VI to IV folds is compensated by the positively charged alkali metal ions [7,9]. Geopolymerization reaction starts with the dissolution of solid aluminosilicate species from the source material in presence of alkali hydroxide and silicate species from the activating solution, triggering rearrangement and exchange of the dissolved species leading to gelation followed by solidification and thus, hardening [10]. Geopolymers have gained increasing interest in recent decades as their synthesis is less energy intensive and hardened products have good physical, mechanical and durability properties [11]. The characteristics of geopolymer binder depends on several factors including type and properties of raw material, composition of alkaline solution, liquid to water ratio, curing conditions etc [10–12]. Extensive work has been reported in literature on the properties of metakaolin and fly ash based geopolymers or their combination with other industrial by-products [13–15]. The utilization of natural pozzolans as aluminosilicate source for geopolymerization can have several advantages such as lower cost associated with ease of mining and transportation [16]. Volcanic ashes are natural pozzolans of volcanic origin and are formed by explosive volcanic eruption. During volcanic eruption minute particles of melted magma project into the atmosphere, simultaneous pressure decrease and quenching is responsible for micro porous structure and glassy state, respectively [17]. Volcanic ashes are classified as Class P or N pozzolans according to DIN EN and ASTM standards, respectively and are rich source of silica and alumina [18,19], thus can be a suitable precursor for geopolymer synthesis.

Attempts have been made for utilizing volcanic ash as geopolymer precursor showing versatile results about suitability of these raw materials [11,16,20,21]. Studies reported that for geopolymer synthesis parameters such as particle size distribution, specific surface areas, chemical and mineralogical composition, amorphous silica and alumina content in raw materials should be examined [22,23]. Further, it is seen that volcanic ashes may have variable chemical and mineralogical composition and thereafter, the properties of resulting geopolymer also fluctuates [16,17,22,24]. Therefore, the following study focusses on the use of two different types of natural pozzolan for utilization as geopolymer precursor synthesised using different alkaline activator concentrations to study the mechanical properties of resulting geopolymer, reaction kinetics and extent of reaction. The results of both natural pozzolans have been compared to investigate the suitability of these binders.

2. Experimental Program

2.1. Raw Materials

Two natural pozzolans used in this study are Rhenish trass (RT) and Bavarian trass (BT). Rhenish trass (RT) was obtained from Tubag quick-mix Gruppe GmbH & Co. KG and Bavarian trass (BT) was provided by Märker Zement GmbH. Rhenish Trass is a natural pozzolan of volcanic origin which was formed by the eruption of Laacher See and about 100 other volcanos in the eastern Eifel that were active until about 13,000 years ago. Bavarian Trass also referred as Suevit was formed approximately 14.5 million years ago, when a meteorite hit the earth in a region later called the Nördlinger Ries. Initially, it was assumed that Ries was formed because of volcanic eruption, however in 1960, it was shown that the depression was caused by meteorite impact [17].

Specific surface area was measured by air permeability method and is found as 6597 cm^2/g and 4821 cm^2/g for Rhenish trass and Bavarian trass, respectively. The chemical composition of both trasses is as presented in Tab. 1.

Tab. 1:
Chemical composition of Rhenish trass and Bavarian trass

Sample/Oxides (wt.- %)	Bavarian Trass	Rhenish Trass
Total	100.3	99.7
LOI	10.2	6.5
SiO_2	54.0	50.2
Al_2O_3	12.9	17.5
Fe_2O_3	4.2	5.1
MnO	0.1	0.2
MgO	0.8	1.5
CaO	12.5	8.8
Na_2O	2.1	4.0
K_2O	2.4	4.8
TiO_2	0.6	0.7
P_2O_5	0.2	0.2

The three different alkali activators used were sodium hydroxide (NH), potassium hydroxide (KH) and sodium silicate (NS). Sodium hydroxide and potassium hydroxide were obtained from VWR International GmbH in pellets form and were dissolved in

deionized water to obtain solutions of 4, 8, 12 and 16 mol/kg concentration. Solutions were prepared at least 24 hours earlier then use. Sodium silicate solution obtained from Woellner GmbH with silica modulus (SiO_2/Na_2O molar ratio) of 2.12 was used throughout this research study.

2.2. Experimental Process

Compressive strength of geopolymer samples made of Rhenish (RT) and Bavarian (BT) was measured by preparing 20 mm cubical samples. 20 different kinds of samples were prepared for each type of trass with NaOH, KOH and combination of NaOH and Na_2SiO_3 solutions. Samples with NaOH and KOH were prepared for 4, 8, 12 and 16 m (mol/kg) concentration of respective solutions. For samples prepares with NaOH and Na_2SiO_3, weight ratio of Na_2SiO_3 to NaOH (NS/NH) was kept equal to 1, 2 and 3, while for each ratio, the concentration of NaOH was varied as 4, 8, 12 and 16 m (mol/kg). For preparation of geopolymer paste samples alkaline solution quantity was determined by weight of trass using method described by Fennis [25]. The trass and alkaline solution were mixed together using laboratory hand mixer for 3 mints followed by compaction for 2 mints on a vibrating table. Samples were seal cured at ambient temperature and approximately 100% relative humidity till test date. Isothermal conduction calorimetry was performed on geopolymer paste samples for 7 days. To measure the extent of reaction, at age of 7 days the geopolymerization reaction was stopped by solvent exchange method using isopropanol followed by freeze drying.

3. Results and Discussions
3.1. Compressive Strength

7 days compressive strength of RT and BT based geopolymer samples synthesised with NaOH and KOH are shown in Fig. 1 (a) and (b) respectively. Results show that BT has better binding properties with higher concentration of NaOH solution as indicated by higher compressive strength, while RT exhibited higher compressive strength with KOH as activating solution.

Fig. 1: 7 day compressive strength of RT and BT based geopolymers synthesised with NaOH and KOH

Fig. 2 and Fig. 3 presents the 7 days compressive strength results of RT and BT based geopolymer synthesised with NaOH and Na_2SiO_3 in varying weight ratio with varying concentration of NaOH, respectively. For 4 m NaOH solution, the compressive strength

increased by increase of NS/NH ratio for both trasses. While, for 8m NaOH solution, compressive strength initially decreased from NS/NH equal 1 to 2, while for NS/NH equal to 3, it increased again for RT based geopolymer. However, for BT based geopolymers, for 8 m NaOH solution and NS/NH equal to 1, excess efflorescence occurred after 7 days and samples were not testable, as shown in Fig. 3. While, with further increase of NS/NH ratio to 2 and 3 with same NaOH concentration, samples exhibited lower compressive strengths and no significant efflorescence.

Fig. 2: 7 day compressive strength of RT based geopolymers synthesised with NaOH and Na_2SiO_3

Fig. 3: 7 day compressive strength of BT based geopolymers synthesised with NaOH and Na_2SiO_3

For RT geopolymers, with further increase of NaOH concentration to 12 m with NS/NH equal to 1 and 2, the compressive strength increased slightly, while for NS/NH equal to 3, the compressive strength decreased. For 16m NaOH solution, the differences between the compressive strength are small for RT based geopolymers for all NS/NH ratios. While for BT based geopolymers, for 12 m and 16 m NaOH solution highest strength was obtained for NS/NH equal to 1. While with further increase of NS/NH ratio to 2 and 3, compressive strength decreased significantly. Moreover, efflorescence remained the hindrances in using BT as geopolymer precursor.

3.2. Effect of Curing Period on Geopolymerization

The effect of curing time on the geopolymerization was studied for RT based geopolymers prepared using NaOH and Na_2SiO_3 as alkaline activator. The samples were made with 4, 8, 12 and 16 m (mol/kg) concentration of NaOH keeping NS/NH ratio equal to 1. The results of the compressive strength are presented in Fig. 4. Results indicate that with increasing the age of the samples, compressive strength increased. The sample activated with 8 m NaOH and NS/NH equal to 1 showed the higher strength than others.

Fig. 4: Effect of age on compressive strength of RT based geopolymers synthesised with NaOH and Na_2SiO_3, using NS/NH equal to 1

3.3. Isothermal Conduction Calorimetry

To study the reaction kinetics especial at early ages of hydration, isothermal conduction calorimetry was performed on RT based geopolymers. The samples were prepared with NaOH and Na_2SiO_3 as alkaline activators, by using NS/NH ratio equal to 1 with 4, 8, 12 and 16 m NaOH. Results presented in Fig. 5 denote that lower heat is evolved during geopolymerization reaction in comparison to heat evolved during cement hydration [26].

Fig. 5: Isothermal conduction calorimetry performed on RT based geopolymers synthesised with NaOH and Na_2SiO_3, using NS/NH equal to 1

According to the calorimetric curves, the geopolymerization reaction can be divided into three stages. First stage is sorption of activating solution on the particles of raw material resulting in dissolution of silica and alumina species which occurs in early minutes of mixing of solids to alkaline solution. Followed by wetting process and continuous dissolution and polymerization [27]. It can be also seen that the rate of reaction increased with an increase in concentration of NaOH at constant NS/NH. Consequently, it can be said that there is good agreement between the results of 7 day compressive strength and calorimetry.

3.4. Thermogravimetric Analysis (TGA)

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on 7 days old geopolymer samples to investigate the extent of geopolymerization reaction. For the purpose, RT and BT geopolymers activated using 16 m NaOH at NS/NH equal to 1 were used. From the results of TGA presented in Fig. 6, it is seen that unbound water evaporates till 150 °C, followed by decomposition of chemically bound water from 150 to 600 °C. The chemically bound water is a part of geopolymer gel structure, therefore, it can be considered as a useful parameter to predict the extent of reaction. From 150 to 600 °C, RT and BT samples had a weight loss of 2.8 % and 4.3 % respectively, compared to respective raw material. Therefore, it can be concluded that the BT geopolymers exhibit higher extent of reaction than RT geopolymer, which is also in a good correlation with compressive strength. From 600 to 850 °C, the weight loss is associated with decomposition of carbonates, whose effect decreases for geopolymer samples.

Fig. 6: TG and DTG analysis of RT and BT based geopolymers synthesised with NaOH (16mol/kg) and Na_2SiO_3, using NS/NH equal to 1

4. Conclusions

Based on the findings of this study, following conclusions can be drawn:

- Combination of sodium hydroxide with sodium silicate provides the best activator for both trass systems. For geopolymers made with Rhenish trass, highest 7 days compressive strength has been achieved for samples activated with 12m NaOH at NS/NH equal to 2. While for Bavarian trass geopolymers, highest 7 days compressive strength has been obtained for samples activated with 12m and 16m NaOH at NS/NH equal to 1. The optimum concentration of alkaline activator depends on the chemical and mineralogical composition of raw material and synthesis conditions such as curing temperature and humidity.
- The effect of dosage of alkali activator on the reaction kinetics measured with calorimetric test correlates with compressive strength. Thermogravimetric analysis provides insight to the extent of reaction by measuring the amount of chemically bound water.
- Results indicate the suitability of Rhenish and Bavarian trass as precursor for geopolymer synthesis.

Acknowledgement

This study is supported by German Academic Exchange Service (DAAD) and Higher Education Commission of Pakistan (HEC) under funding programme “Faculty Development for PhD Candidates (Balochistan), 2016 (Programme ID: 57245990)”.

References

[1] S. Egger, Determining a sustainable city model, Environmental Modelling & Software 21 (2006) 1235–1246.

[2] D.J.M. Flower, J. G. Sanjayan (Eds.), Handbook of Low Carbon Concrete: Chapter 1, Elsevier Inc., 2017.

[3] D. Hardjito, B. V. Rangan, Development and Properties of Low-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete: Research Report GC 1, Faculty of Engineering Curtin University of Technology Perth, Australia (2005).

[4] R. Rehan, M. Nehdi, Carbon dioxide emissions and climate change: Policy implications for the cement industry, Environmental Science & Policy 8 (2005) 105–114.

[5] R. Firdous, M.B. Sharif, Performance of Thermally Activated Sugarcane Bagasse Ash as Supplementary Cementitious Material, NED University Journal of Research XII (2) (2016) 23–30.

[6] A.A. Ramezanianpour, Sustainable development in cement and concrete, 3rd International Conference on Concrete & Development, Tehran, Iran (2009).

[7] J. Davidovits, Geopolymer Chemistry and Applications, Institut Géopolymère, 16 rue Galilée F-02100 Saint-Quentin, France, 2008.

[8] J. Davidovits, Geopolymer cement: a review, Institut Géopolymère, 16 rue Galilée F-02100 Saint-Quentin, France (2013).

[9] J. Davidovits, Properties of Geopolymer Cements, First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Scientific Research Institute on Binders and Materials, Kiev State Technical University (1994) 131–149.

[10] J.L. Provis, J.S.J. van Deventer (Eds.), Geopolymers - Structure, processing, properties and industrial applications, Woodhead Publishing Limited, 2009.

[11] J.N.Y. Djobo, A. Elimbi, H.K. Tchakouté, S. Kumar, Reactivity of volcanic ash in alkaline medium, microstructural and strength characteristics of resulting geopolymers under different synthesis conditions, Journal of Materials Science 51 (2016) 10301–10317.

[12] D. Bondar, C.J. Lynsdale, N.B. Milestone, N. Hassani, A.A. Ramezanianpour, Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans, Cement and Concrete Composites 33 (2011) 251–260.
[13] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado, Alkali Activated Flyash Binders. A Comparative Study between sodium and potassium activators, Materiales de Construcción 56 (2006) 51–65.
[14] P. Chindaprasirt, U. Rattanasak, Utilization of blended fluidized bed combustion (FBC) ash and pulverized coal combustion (PCC) fly ash in geopolymer, Waste management (New York, N.Y.) 30 (2010) 667–672.
[15] M. Izquierdo, X. Querol, J. Davidovits, D. Antenucci, H. Nugteren, C. Fernández-Pereira, Coal fly ash-slag-based geopolymers: Microstructure and metal leaching, Journal of hazardous materials 166 (2009) 561–566.
[16] J.N.Y. Djobo, A. Elimbi, H.K. Tchakouté, S. Kumar, Volcanic ash-based geopolymer cements/concretes: The current state of the art and perspectives, Environmental science and pollution research international 24 (2017) 4433–4446.
[17] P.C. Hewlett (Ed.), Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4th ed., Elsevier Ltd., 1988.
[18] ASTM C 618 – 01, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete, American Society for Testing and Materials, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States, 2001.
[19] Deutsche Normen DIN EN 197-1, Cement – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, 2014.
[20] H.K. Tchakoute, A. Elimbi, E. Yanne, C.N. Djangang, Utilization of volcanic ashes for the production of geopolymers cured at ambient temperature, Cement and Concrete Composites 38 (2013) 75–81.
[21] R. Firdous, D. Stephan, Properties of geopolymers based on volcanic ashes, Proceedings of International Conference on Sustainable, Environmentally Friendly Construction Materials, Szczecin, Poland (2018) 23–28.
[22] B.I. Djon Li Ndjock, A. Elimbi, M. Cyr, Rational utilization of volcanic ashes based on factors affecting their alkaline activation, Journal of Non-Crystalline Solids 463 (2017) 31–39.
[23] J.N. Yankwa Djobo, A. Elimbi, H.K. Tchakouté, S. Kumar, Mechanical activation of volcanic ash for geopolymer synthesis: Effect on reaction kinetics, gel characteristics, physical and mechanical properties, RSC Adv 6 (2016) 39106–39117.
[24] G. Cai, T. Noguchi, H. Degée, J. Zhao, R. Kitagaki, Volcano-related materials in concretes: a comprehensive review, Environmental science and pollution research international 23 (2016) 7220–7243.
[25] S.A.A.M. Fennis, Measuring water demand or packing density of micro powders – comparison of methods, uuid:9f1a716d-d669-4ce5-9fae-1afefac2c168 (2008).
[26] G. Land, D. Stephan, The effect of synthesis conditions on the efficiency of C-S-H seeds to accelerate cement hydration, Cement and Concrete Composites 87 (2018) 73–78.
[27] E.N. Kani, A. Allahverdi, J.L. Provis, Calorimetric study of geopolymer binders based on natural pozzolan, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 127 (2017) 2181–2190.

Corresponding Author:
Rafia Firdous rafia.firdous88@gmail.com
Technische Universität Berlin
Gustav-Meyer-Allee 25
13355 Berlin, Germany

Published in: Proceedings of ibausil, 20th International Conference of Building Materials, 12th – 14th September 2018, Weimar, Germany / F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar.

Grishin A. N., Panchenko A. I., Kharchenko I. Y.

Fine Composite Binder for Soil Strengthening Using Injection Method

1. Introduction

At present, the soil strengthening problem which is raising both in new construction and in reconstruction and repair of existing buildings and structures, including subway facilities, is very relevant. Due to high density of urban development, a distinctive feature of modern urban construction is the desire to use limited underground space, where violation of the strengthened array structure soil integrity in the course of works is unacceptable. Injection technology fully meets this requirement. However, it should be noted that a uniform spatial impregnation of the soil mass is possible only when particle size of mineral binder used as an aqueous suspension does not exceed 10-16 μm. Such binders production technology is characterized by increased wear of the equipment used and is very energy-intensive, which, ultimately, effects the cost of the product [1, 2, 3, 4, 5].

2. Review of scientific sources.

Over the last 15-20 years, both in the leading countries of the world and in Russia, underground construction technologies applying diluted aqueous suspensions of micro-cements for injecting to loose or low-strength porous soils have been developing very actively. Currently, several types of micro-cements are produced in the world [6, 7, 8, 9, 10, 11].
In Russia, industrial production of micro-cements is not widespread, however at present, due to arose problem of foreign micro-cements substitution by domestic ones, enterprises producing fine cements in individual batches are gradually emerging. The cost of domestic materials, as a rule, is lower than cost of imported materials, but is still more than an order of magnitude higher than the Portland cement of ordinary grade [1, 2, 5, 7, 8].
Micro-cement is produced by means of remilling with adding of organic modifier in mill units for Portland cement. It is difficult to reach desired fractional composition of the micro-cement using this technology, and what is more important - it is difficult to exclude presence of larger size grains. In the process of slurry injection into soil, this part of grains performs the role of "plugs" which close capillaries and pores and slow (or stop) the injection process. Therefore, in Russia, to solve this problem, micro cement made by foreign producers is bought and used, which is produced using technology of the initial cement remilling with subsequent separation and sieving into fractions [1, 5]. During the

subsequent mixing, the micro-cement of the required fractional composition is produced, which does not contain particles larger than required. This is an expensive material and its use greatly increases the cost of the final product – strengthening soil (ground concrete).
Soil consolidation is artificial transformation of soil properties at the soil place by a variety of physical and chemical methods. This allows increasing strength and reducing deformation of the soil by providing adhesion between its particles. It should be noted that the most intensive strengthening is provided for soils which are water-permeable and filter water well. The main consolidation methods are: cementation, silification, electrochemical binding, heat roasting, tarring, claying and bituminous grouting [6, 12, 13, 14, 15].
The most common soil bases consolidation method is injection which is not accompanied by a violation of the soil structure.
In the course of buildings reconstruction, injection of suspensions based on fine mineral binders used both for bases strengthening and enhancing of "foundation bottom - soil" contact, and also for strengthening of partially demolished brick masonry or rubble concrete [13, 16, 17].
In addition, in coarse-grained and sandy soils, cementation is used to create anti-filtration barriers that prevent small particles removal from the foundations of existing buildings when water is pumped out from the adjacent pit [6, 16, 17, 18, 19].

Fig. 1: Layout of the base strengthening under the tape foundation: 1 - injector, 2 - foundation, 3 - strengthening soil area.

Solution of the problem on enhancing of strength and impervious properties of strengthened massifs, their resistance to various aggressive media, keeping at the same time the low cost, is possible by use of injecting compositions based on the fine composite mineral binder – bio-silicon oxide - together with the carbide slurry [21, 22, 23, 24, 25].
A distinctive feature of the carbide slurry application is that it is a waste product. This solves the environmental problem as well. In addition, carbide slurry is a ready-made raw material that can be used for preparation of mineral aqueous suspension for injection into the soil, without additional processing. It can be noted that the carbide slurry has fine particles of not more than 10 μm [26].

3. Materials and methods

Following materials were used as the main components:

- lime hydrate for construction made by Stroymaterialy, JSC, Belgorod;
- carbide slurry from dumps of OTZ Protvino (chemical composition is given in Table 1);
- active mineral additive - bio-silicon oxide – made by DIAMIX Group (see Table 2);
- plasticizing additive “Sika viscocrete 5 new”.

Table 1: Chemical composition of carbide slurry.

Name	Content, wt. %		
	SiO_2	$CaCO_3$	$Ca(OH)_2$
Carbide slurry	0.1-0.6	5.6	93.8-94.3

Table 2: Chemical composition of bio-silicon oxide.

Name	Content, wt. %					
	Loss on ignition	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O
Bio-silicon oxide	0.92-1.92	87.0-88.0	6.1	2.8	0.84	1.34

The material strength was defined as per GOST 30744-2001 "Cements. Methods of test using polyfraction standard sand", conditional viscosity was defined as per GOST 33762-2016 "Materials and systems for protection and repair of concrete structures. Requirements for injection products and filling of cracks, voids and interstice", sedimentation was performed as per RD 39-2-645-81. "Method of evaluation of drilling mud parameters", suspension density was defined as per GOST 5802-86 "Mortars. Test methods.”
Evaluation of aqueous suspension penetrating ability and impregnated soil sampling were carried out according to specially developed technique using unidirectional linear model (Fig. 2). To carry out the tests, the model soil is loaded into the transparent cylinder 1, and then it is compacted to a state close to the natural density.

Fig. 2: Diagram of the linear unidirectional model. 1 - cylinder; 2 - flange (upper); 3 - flange (lower); 4 - inlet; 5 - outlet; 6 - model soil; 7 – substrate (lower layer); 8 – substrate (upper layer); 9 – grid (upper); 10 – grid (lower); 11 - holes for connecting flanges.

The unidirectional model is fixed vertically. Water is pumped through the model soil and aqueous suspension of the design composition is fed under a pressure of 0.3 – 1.0 MPa, depending on the type of soil under study. During the test process, slurry is spread through the transparent cylinder. At the end of the impregnation, the cylinder with

saturated soil is placed in the specified conditions of hardening and, after a given time, is tested to evaluate physical and mechanical characteristics.

4. Results and studies

Aqueous suspensions with various bio-silicon oxide / lime component ratio were prepared in a high-speed mixer with rotation speed of 2800 -3000 rpm. Water/binder ratio in all cases was equal to 2.0.

Mandatory criteria of the mineral binder applicability in injection technology, except for the requirement that particle size should not exceed 10 μm, are requirements to technological properties of the aqueous suspension, that is, maximum allowable viscosity and sedimentation of the suspension particles for 90 minutes. It is established from the production experience that the viscosity, characterized by the rate of suspension flow from the standard funnel with volume of one liter (conditional viscosity), should not exceed 40 seconds. Maximum permissible sedimentation of the binder particles in the suspension during 90 minutes is 2% of the suspension volume.

As can be seen from Table 3, all studied suspensions showed sedimentation rate in the range of 0.8-1.2% during 90 minutes. This is less than the maximum permissible value and indicates high dispersion and water-retaining capacity of the applied composite binder.

Table 3: Sedimentation of aqueous suspensions

Name of composition	Observation time, min			
	0	30	60	90
	Sedimentation, %			
Bio-silicon oxide /lime = 0.5	0	0	1	1
Bio-silicon oxide / lime = 1.0	0	0	1	1
Bio-silicon oxide / lime = 0.5 + Sika	0	0.8	0.8	0.8
Bio-silicon oxide / lime = 1.0 + Sika	0	0.8	1.2	1.2
Bio-silicon oxide / lime = 1.5 + Sika	0	1	1	1
Bio-silicon oxide /carbide slurry = 0.75 + Sika	0	1	1	1
Bio-silicon oxide / carbide slurry = 1.0 + Sika	0	0.8	1	1
Bio-silicon oxide / carbide slurry = 1.25 + Sika	0	1	1	1

Conditional viscosity of the suspension based on the same compositions is given in Table 4. The study results showed that the suspensions without super-plasticizer do not meet the requirements for the conditional viscosity value which should not be more than 40 seconds. Therefore, in further studies, suspensions were prepared with the super plasticizer addition in the amount of 1% of the composite binder mass. At the same time, their conditional viscosity was in the range of 36-39 seconds, which is slightly more than the conditional viscosity of water equal to 32 seconds. Such suspensions had a sufficiently good penetrating ability and allowed transforming of the sandy soil into ground concrete in 28 days.

Table 4: Conditional viscosity of aqueous suspensions

Name of composition	Observation time, min			
	0	30	60	90
	Conditional viscosity, sec			
Bio-silicon oxide /lime = 0.5	52	50	48	48
Bio-silicon oxide /lime = 1.0	56	56	52	52
Bio-silicon oxide /lime = 0.5 + Sika	38	38	38	39
Bio-silicon oxide /lime = 1.0 + Sika	37	38	38	39
Bio-silicon oxide /lime = 1.5 + Sika	38	38	38	38
Bio-silicon oxide /carbide slurry = 0.75 + Sika	36	36	37	37
Bio-silicon oxide /carbide slurry = 1.0 + Sika	36	36	36	37
Bio-silicon oxide /carbide slurry = 1.25 + Sika	36	37	37	37

Over the time, reaction of bio-silicon oxide with carbide slurry forms low-alkali calcium hydro-silicates [2, 4]. Bio-silicon oxide contains active silicon oxide which is able to react with $Ca(OH)_2$ at room temperature: $SiO_2+Ca(OH)_2+n\ (H_2O) \rightarrow (B\ )CaO_2 \times SiO \times H_2O$. Calcium hydrosilicates, having binding properties, transform sandy soil into the ground concrete.

Soil strengthening purposes can be various: consolidation of non-stable soil, construction of anti-filtration barriers, enhancing the bearing capacity of the soil being the base for foundations of buildings or structures. In the first two cases the consolidated soil strength is not very important, but the foundation should have increased compressive strength. As a rule, the strengthening of the soil under the foundations has a goal to bring the soil strength to 4-6 MPa, and in the case of concentrated load, for example, base under the columns foundations - up to 9-10 MPa.

Results of compressive and bending strength tests of the samples show that the fine composite binder provides the required strength values (Figures 3 and 4). Values of 12.5 MPa and 11 MPa were achieved using lime and carbide slurry, respectively. It should be noted that the highest strength of the lime and carbide slurry were achieved at different ratios with bio-silicon oxide. This is 1.5 for lime and 0.75 - for carbide slurry. This fact is interesting, first of all, from the economic point of view.

Fig. 3: The effect of the components ratio on compressive strength of the composite binder based on bio-silicon oxide. 1) Bio-silicon oxide /lime = 0.5 + Sika; 2) Bio-silicon oxide /lime = 1 + Sika;

3) Bio-silicon oxide /lime = 1.5 m Sika; 4) Bio-silicon oxide /carbide slurry = 0.75 + Sika; 5) Bio-silicon oxide /carbide slurry = 1 + Sika; 6) Bio-silicon oxide /carbide slurry = 1.25 + Sika;

Fig. 4: The effect of the components ratio on bending strength of composite binder on based on bio-silicon oxide. 1) Bio-silicon oxide /lime = 0.5 + Sika; 2) Bio-silicon oxide /lime = 1 + Sika; 3) Bio-silicon oxide /lime = 1.5 m Sika; 4) Bio-silica/carbide slurry = 0.75 + Sika; 5) Bio-silicon oxide /carbide slurry = 1 + Sika; 6) Bio-silicon oxide /carbide slurry = 1.25 + Sika.

It was mentioned above that the cost of a unit of strengthening soil is largely defined by the high cost of micro-cements currently used in injection technologies. In this case, cost of the composite binder, bio-silicon oxide + carbide slurry is not only significantly lower (7-9 times) than cost of micro-cement, but 30-40% lower than the cost of bio-silicon oxide + hydrated lime composition. This is explained by a reduction of the bio-silicon oxide consumption (at a ratio of 0.75) the cost of which is higher than the cost of lime by 2.5-3 times. Use of carbide slurry in the composite binder also reduces its cost in comparison with lime, however, in our opinion, the environmental effect of the industrial use of waste – carbide slurry - is much more important.

5. Conclusions

Application of mineral binder based on reaction of bio-silicon oxide with carbide slurry as a binder for permeable soils strengthening appears to be very effective and will solve several problems: improving the strength of sandy and coarse-grained soils in a wide range of values, environmental protection and ecological safety. Aqueous suspensions on the basis of bio-silicon oxide with the carbide slurry have required workability due to low viscosity and sedimentation of not more than 1.2%. Compared with foreign analogues, they have a competitive cost and easy logistic.

References

[1] Panchenko A. I., Kharchenko I. Ya., Alekseev S. V. Micro-cements. Publishing house ASV, Moscow 2014. (in Russian)

[2] Dvorkin L. I., Dvorkin O. L. Binders for construction mineral. Moscow, 2013. (in Russian)

[3] Dogadailo, A. I., Dogadailo V. A., Mechanics of soil. Bases and foundations. Publishin house Yurisprudentsiya, Moscow 2012. (in Russian)

[4] http://www.diamix.eu/ru/kremnesil/

[5] Panchenko A. I., Kharchenko I. Ya. Superfine mineral binder "Microdur": properties, technology and prospects of use. Building materials, 2005, №10. (in Russian)

[6] Kharchenko I. Ya., Alekseev V. A., Israfilov K. A., Beterbiev A. S. E. Modern grouting technology for soils strengthening //Vestnik MGSU. 2017. № 5 (104). P. 552-558. (in Russian)

[7] Krivchun S. A., Krivtsun E. A., Bazhenov M. I., Alekseev V. A., Kharchenko, A. I., Kharchenko, I. Ya. Structure and properties of ground concrete massifs based on nanomodified micro-cements// Housing construction. 2016. No. 9. P. 55-58. (in Russian)

[8] Alekseev V. A., Kharchenko I. Ya., Kharchenko A. I., Bazhenov S. I., Beterbiev A. S. E. Modified concrete mixtures for spatial structures produced by the spraying method. Vestnik MGSU. 2016. No. 11. P. 48-58. (in Russian)

[9] Ivanova I. S., Pustovgar A. P., Nefedov S. V. Comparison of laboratory methods for assessment of strength gain dynamics of injectable solutions based on micro-cement / / Nauka I sovremennost'. 2016. No. 49. P. 69-77. (in Russian)

[10] Kwang Ho Sho, Sang Joon Park, Yong Jic Kim, Gun Cheol Lee, Kyoung Min Kim. Utilization of separator bag filter dust for high early strength cement production// Construction and Building Materials, Volume 25, Issue 5, May 2011, Pages 2318-2322.

[11] Leont'ev D. S., Ponomarev A. A. Results of computer microto-mographie study of cement pore space for cements made on the basis of micro-cement // Proceedings of Higher Educational Institutions. Oil and gas. 2015. No. 5. P. 52-60. (in Russian)

[12] Fatiha Bouchelaghem. Multi-scale modelling of the permeability evolution of fine sands during cement suspension grouting with filtration// Computers and Geotechnics, Volume 36, Issue 6, July 2009, Pages 1058-1071.

[13] Ibragimov, M. N., Semkin, V. V., Shaposhnikov V. A. Some problems of soils strengthening using micro-cement mortars. Architecture and construction. 2016. No. 4. P. 114-120. (in Russian)

[14] Kochev D. Z., Alekseev S. V., Alekseev V. A. Features of engineering-geological surveys and experience of increasing the bearing capacity of contaminated soils in urban conditions of the Moscow region// Proceedings of Sergeev' readings. Engineering Geology and Geoecology. Fundamental problems and application. Anniversary conference dedicated to the 25th anniversary of IGE RAS. Executive editor V. I. Osipov. 2016. P. 305-309. (in Russian)

[15] M. Axelsson, G. Gustafson. The PenetraCone, a new robust field measurement device for determining the penetrability of cementitious grouts// Tunnelling and Underground Space Technology, Volume 25, Issue 1, January 2010, Pages 1-8.

[16] Alekseev V. A., Kharchenko, A. I., Kharchenko, I. Ya. Experience of soil strengthening for foundations of building of Presidential Executive Office of the Russian Federation with use of micro-cements// Collection: Modern construction materials, technologies and construction, Proceedings of the International scientific-practical conference dedicated to the 95th anniversary of FGBOU VPO "GGNU named after Akad. M. D. Millionshchikov", Federal state budgetary educational institution of higher professional education "Grozny state oil technical University named after Academician M. D. Millionshtchikov" (FGBOU VPO "GGNU"), Grozny, 2015, P. 229-234. (in Russian)

[17] Storchak A.V., Melekhin A. A. Development of plugging mixtures compositions based on micro-cements / / Construction of oil and gas wells on land and shore. 2011. No. 8. P. 51-53. (in Russian)

[18] Leont'ev D. S., Kleschenko I. I., Kustyshev A.V., Dolgushin, V. A., Zavatsky M. D., Ponomarev A. A. Development and study of cement slurries based on micro-cement and intended for limitation and elimination of water inflow in oil and gas wells // Proceedings of higher educational institutions. Oil and gas. 2016. No. 4. P. 62-72. (in Russian)

[19] Shishkin V. Ya., Makeev V. A. Strengthening the foundations of reconstructed buildings with use of micro-cement / / Integral. 2011. No. 3. P. 117 - 121. (in Russian)

[20] Małgorzata Labus, Piotr Such. Microstructural characteristics of wellbore cement and formation rocks under sequestration conditions// Journal of Petroleum Science and Engineering, Volume 138, February 2016, Pages 77-87.

[21] F. Bouchelaghem, A. Benhamida, H. Dumontet. Mechanical damage behaviour of an injected sand by periodic homogenization method// Computational Materials Science, Volume 38, Issue 3, January 2007, Pages 473-481.

[22] Michael Galetakis, Christina Piperidi, Anthoula Vasiliou, George Alevizos. Experimental investigation of the utilization of quarry dust for the production of micro-cement-based building elements by self-flowing molding casting// Construction and Building Materials, Volume 107, 15 March 2016, Pages 247-254.

[23] Kopylov I. A. International construction forum "Cement. Concrete. Dry mixes " / / Dry mixes. 2016. No. 1. P. 40-45. (in Russian)

[24] Mukhametrakhimov R. H., Galautdinov A. R. Role of active mineral additives of natural origin in formation of structure and properties of gypsum cement gypsum-pozzolanic binder// Bulletin of Kazan Technological University. 2017. Vol. 20. No. 6. P. 60-63. (in Russian)

[25] Sagdatullin D. G., Morozova N. N... Khozin V. G., Ilyicheva O. M. Deformations of high-strength composite gypsum binder in the course of hardening / / Bulletin of the South Ural State University. Series: Construction and architecture. 2010. № 15 (191). P. 51-53. (in Russian)

[26] Patent for invention RUS 2562621 05.05.2014. Binding agent. Panchenko A. I., Kozlov N. V. Buryanov, A. F., Solovyev, V. G.

Corresponding author:

Panchenko A. I., prof. of the Department of Technology of Binders and Concretes of Moscow State University of Civil Engineering, 26, Yaroslavskoye Chausse, Moscow, Russian Federation.

E-mail: alex250354@gmail.com

Harcenko I., Sugkoev Z., Israfilov K. , Jakowlew, G.

Alkalischlackenbindemittel für Hochdruckinjektion des Bodens

1. Einleitung

Die moderne Entwicklung der geotechnischen Arbeiten auf der Grundlage der Zementierfestigkeitszunahme und Bodenverdichtungen, ist mit der Notwendigkeit der Erhöhung ihrer Konkurrenzfähigkeit aufgrund der Bildung und der breiten Einführung in die Praxis des Baues der ungebrannten Zementier- und der Baumaterialien auf ihrer Grundlage für den Ersatz von energieaufwendigen und ressourceintensiven Portlandzement verbunden.

Die Entwicklung der zementlosen Bindematerialen mit der maximalen Nutzung von lokalen Rohstoffquellen ist für die Regionen besonders aktuell, die nicht zur Zeit die Unternehmen nach der Produktion des Zements haben. Dabei, eine Hauptquelle der Rohstoffbasis von ungebrannten Zementier- und der Baumaterialien und der Baumaterialien sind die breit verbreiteten lokalen Materialien (der Ton, die Kalksteine, die Sandsteine, Opoka und s.w.) und die Abfälle des Bergbaukomplexes, die aufnehmenden Abfälle der Unternehmen der Nichterzbaumaterialien, der Unternehmen nach der Herstellung des Abdecksteins, die feinstgemahlene Abfälle der Aufbereitungskombinate u.a. Aus diesem ganzen in der Welt erworbenen mineralischen Rohstoff (100 Mrd. im Jahr) als öffentliches Produkt nur 2 % verwendet, und übrig 98 % - in dem chemisch wenig veränderten Zustand - sind die Abfälle, die den ökologischen Zustand umgebenden Umgebungen verschlimmern. Innerhalb Russlands bilden sich etwa 8 Mrd. Tonnen der Abfälle jährlich, die es nur in der festen Art in den Halden und den Aufbewahrungsorten ungefähr 80 Mrd. Tonnen angesammelt ist. Unter den festen Abfällen den bedeutenden Teil bilden die Abfälle der Bergindustrie, der Asche und die Schlacken der energetischen Industrie, der Eisen- und der Buntmetallurgie. Insgesamt bildet der Anteil der verwendeten Abfälle durch das Land 8-10 %.

Das Problem der direkten ungebrannten Synthese der strickenden Stoffe aus feinkörnigen Gebirgen wurde in der Bauwerkstoffkunde mehrfach untersucht. Es ist bestimmt, dass Verbindungsglied in dieser Synthese die Schlacke sein soll. Er kann wie charakterisiert sein es ist die aktive künstliche "Art" chemisch, die, im Unterschied zu natürlichen Gebirgen der nahen chemischen Verbindung die Fähigkeit zu dem Hydraterhärten hat. Die besten Aktivatoren von Erhärtung der Schlacke sind die Komponenten. Die alkalische Aktivierung der Schlacken wurde zwecks des Erhaltens auf ihrer Grundlage der Hochfestmaterialien verwendet, was zur Bildung der Schlacke-Alkali-Zemente und der Betons geführt hat. Jedoch hielt das Streben zur Bildung der Hochfest-Schlacke-Alkali-Binder, fordernder des Aufwandsexplosions der alkalischen Aktivatoren (der Alkalis, der Soda, der Pottasche, der Silikate der Alkalimetalle), erreichend 8 - 12 % von der Masse der Schlacke, ihre breite Anwendung im Bau wesentlich zurück.

In diesem Zusammenhang, der geotechnische und unterirdische Bau ist das wirksamste Gebiet der Anwendung von Schlacke-Alkali-Binder, wo die Forderungen nach der Ausnahme der Dämpfe, der Versorgung des aufgegebenen Niveaus von

Rissesicherheit, der strengen Reproduktion des mineralischen Bestandes der Schlacken und der Stabilität ihrer Eigenschaften fehlen.

Die komplexe Nutzung des unterirdischen Raumes der bebauten städtischen Territorien sieht die Bildung der unterirdischen städtischen Infrastruktur zwecks der Versorgung der wirksamen Transportkommunikationen, der optimalen Arbeitsbedingungen, des Alltagslebens und der Erholung der Bevölkerung, die Bildung der komfortabelen Umwelt in den unterirdischen Bauten vor.

Für die Lösung der Aufgaben, die mit der Aneignung des unterirdischen Raumes der bebauten städtischen Territorien verbunden sind, werden verschiedene Technologien der Baugrundverdichtung und der Verbesserung verwendet. Zur Zeit auf dem Baumarkt, bei der Aneignung des unterirdischen Raumes die genug breite Anwendung die Technologie der Strahlbodenvermötelung (SBV) bekommen, deren Wesen in der Bildung des Erdzementmassives mittels der intensiven Vermischung der Teilchen des Bodens und Zementwassersuspension besteht. Verschärft durch die Düse des sich drehenden Monitors unter dem Druck von 40 … 60 MPa zerschneidet der Strahl von Zementwassersuspension und dispergiert die Struktur des Bodens mit ihrer Teilersetzung.

Es setzt die Erdzementmischung, die, nach dem Erhärten, die Bildung des Erdzementmassives (EZM) mit den aufgegebenen physikomechanischen Eigenschaften gewährleistet, ein. Zur Zeit bekommen die breite praktische Anwendung verschiedene Methoden der Strahlbodenvermötelung, sowie: die Einstoffstrahlvermötelung (Jet-1), wenn durch die Düse der Strahl von Zementwassersuspension verschärft wird; die Zweistoffzementation (Jet-2), wenn durch die Düsen des sich drehenden Monitors von Zement-wassersuspension gleichzeitig verschärft wird und der Strahl der Luft (oder des Wassers) gereicht; die Dreistoffzementation (Jet-3), wenn durch die Düsen des Monitors die gleichzeitige Abgabe des Strahles von Zementwassersuspension, der Luft und des Wassers gewährleistet wird.

Jeder ist als die genannten Modifikationen der Strahlzementation höher hat das optimale Gebiet der Anwendung bei der Lösung dieser oder jener geotechnischen Aufgaben unter Berücksichtigung der konkreten geologischen Bedingungen. Je nach der Art des gefestigten Bodens und der verwendeten Methode der Strahlzementation, den gebildeten Rechendurchmesser des Erdzementpfahls (EZP) und können sich die Festigkeitscharakteristiken des fixierten Bodens im genug breiten Umfang ändern. Solche technologischen Kennwerte, wie der Druck, die Geschwindigkeit des Drehens und des Aufstiegs des Monitors, den Durchmesser und der Kontinuität des gebildeten Erdzementelementes in bedeutendem Maße bestimmen. Dabei, die Festigkeits- und Verformungseigenschaften hängen die Charakteristiken, sowie den Koeffizienten der Filtrierung von gebildeten EZM im bestimmenden Maß von der Größe von W/Z, der Aktivität des Zements, der Zähigkeit von Zementwassersuspension ab, die mittels der Einleitung der verschiedenen Plastifizierungszusätze reguliert werden kann. Dabei, der Aufwand des Zements bildet 450 … 900 kg/Kubikmeter des gefestigten Bodens je nach den Projektforderungen und den geotechnischen Bedingungen des Baues. In diesem Zusammenhang, der Ersatz von Bau-Portlandzement für Schlackenbinder ist eine bedeutende Reserve der Erhöhung der technisch-ökonomischen Effektivität der Arbeiten nach der Erdverdichtung und der -Festigung nach der Technologie der Strahlzementation. Außerdem ist es die Zweckmäßigkeit des Ersatzes von Bau-Portlandzement für Schlackenbinder davon bedingt, dass die Grundwasser unter den

Bedingungen der dichten städtischen Bebauung über die erhöhte Aggressivität gegen die Zementbetons verfügen und im Gegenteil können ein zusätzlicher aktivierender Faktor bei der Anwendung von Schlackenbinder sein.

Die theoretischen Grundlagen der Anwendung der aktivierten Schlacken im Bau sind in den Werken von Kjul G., Dawidowitsch Ja., Gluchowski W.G./1,2,3/dargelegt. Insbesondere Dawidowitsch Ja. hat den Begriff der geopolymeren Systeme, die auf der alkalischen Aktivierung von Metakaolin mit der Bildung der Aluminiumsilikatpolymere gegründet sind eingeführt. Es sind verschiedene Weisen der Aktivierung der Schlacken und Aschen zur Zeit untersucht und entwickelt und vorsehend die mechanische, chemische oder mechanochemische Einwirkung auf ihre Struktur. Eine der wirksamen Weisen der Aktivierung der granulierten Hochofenschlacken ist die Sulfataktivierung, die auf der Vermischung der gemahlenen Schlacken und den Gips gegründet ist.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsmaterial/ Raw Materials

Zwecks der Analyse der Effektivität der Anwendung von Schlackenbinder für die Baugrundverdichtung und die Verbesserung nach der Technologie der Strahlzementation war der Komplex der Forschungen der Eigenschaften von Kompositionsbinder aufgrund der gemahlenen granulierten Schlacke, die vom Sulfat des Kalziums aktiviert ist, und Erdbeton, wie in labormässig, als auch in den Feldbedingungen erfüllt. Die Forschungen wurden unter Ausnutzung der Schlacke erfüllt, vermahlene bis zur spezifischen Oberfläche von 4 600 Q cm./gr.

Die hydraulische Aktivität der Schlacke wurde entsprechend DIN 1164 bewertet. In der Qualität des Sulfataktivators wurde das Gipsanhydrit oder der Zweiwassergips verwendet. Zwecks der zusätzlichen Aktivierung der Prozesse der Hydratation, in den Bestand des Kompositionsstrickenden wurde das Kalkhydrat in der Anzahl bis zu 10 % eingeführt. Für die Durchführung der Forschungen wurde die Lösung mit W/B=0,35 verwendet.

Die Forschungen der bau-technischen Eigenschaften von Kompositionsstrickenden wurden auf der Bindemittelpaste der normalen Dichte erfüllt. Vorbereitete im Rührer der Zwangshandlung guß- gruntobetonnuju die Gußerdbetonmischung legten in die Standardformen-Kuben vom Umfang von 7x7x7 cm und verdichteten ohne Anwendung der Vibration (die Selbstverdichtung, unter der Handlung von nur die Kräfte der Schwere). Die Isthaltbarkeit des Erdbetons auf die Kompression im Projektalter von 28 Tage (Rf) wurde nach GOST 10180-90 "Die Betons. Die Methoden der Bestimmung der Haltbarkeit nach den Kontrollmustern» unter Ausnutzung des entsprechenden großzügigen Koeffizienten 0,85 abgemesst.

2.2. Experimental Process

Die Forschungen der bau-technischen Eigenschaften von Kompositionsstrickenden wurden auf der Bindemittelpaste der normalen Dichte erfüllt. Vorbereitete im Rührer der Zwangshandlung guß- gruntobetonnuju die Gußerdbetonmischung legten in die Standardformen-Kuben vom Umfang von 7x7x7 cm und verdichteten ohne Anwendung der Vibration (die Selbstverdichtung, unter der Handlung von nur die Kräfte der Schwere). Die Isthaltbarkeit des Erdbetons auf die Kompression im Projektalter von 28

Tage (Rf) wurde nach GOST 10180-90 "Die Betons. Die Methoden der Bestimmung der Haltbarkeit nach den Kontrollmustern» unter Ausnutzung des entsprechenden großzügigen Koeffizienten 0,85 abgemesst.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Forschung des Einflusses des Verhältnisses der Komponenten auf die Aktivität von Kompositionsstrickenden sind auf die Abb. 1 und die Abb. 2 vorgestellt.

Festigkeitszahl, MPa
15
12
9
6
3
0
5 10 15 20 25 30
Der Gehalt von Kalziumsulfat, %
Gipsstein
Anhydrit

Abb. 1. Der Einfluss des Kalziumsulfates auf die hydraulische Aktivität der gemahlenen Schlacke (28 Tage der Normerhärtung).

Die Abb. 2. Der Einfluss des Kalkhydrates auf die Haltbarkeit der Schlacke mit dem Sulfaraktivator: Kalziumsulfat - 20 %; 28 Tage der Normerhärtung.

Aufgrund der Analyse der Ergebnisse der experimentalen Forschungen ist es bestimmt, dass die Sulfaraktivierung aufgrund des Gipsanhydrits wirksamer im Vergleich zur Aktivierung auf der Grundlage des Gipssteins ist. Wobei, wenn sich bei der Anwendung des Anhydrits sein optimaler Gehalt in den Nebenaltären von 15- 20 % von der Masse der Schlacke befindet, so wird für den Zweiwassergips sein wirksamer Inhalt von 25-30 % beschränkt. Es ist vom Unterschied im Mechanismus der Wechselwirkung von Sulfarkomponente mit der Schlacke, sowie dem wesentlichen Unterschied in ihrer Lösbarkeit bedingt.

Bei der zusätzlichen Einleitung in den Bestand von Sulfarschlakemischungen des Kalkhydrates, wird die Aktivität von Verbundbinder wesentlich erhöht. Aufgrund der Analyse der Ergebnisse der experimentalen Forschungen ist es bestimmt, dass für die Mischung der Schlacke wie mit dem Anhydrit, als auch mit dem Gips, den optimalen Kosten des Kalkhydrates im Bestande von Verbundbinder 5-7 % ist. Die weitere Erhöhung des Inhalts des Kalzkhydrates im Bestand mit dem Anhydrit wird von der Erhöhung der Haltbarkeit bei der Kompression nicht begleitet, und in Anwesenheit des Zweiwassergipses sinkt die Haltbarkeit.

Die Bestände von Verbundbinder sind aufgrund der Schlacke, die vom Anhydrit und Kalkhydrat aktiviert ist, die Produktionsapprobation bei der Befestigung des Wassersandbodens nach der Technologie der Einkomponetenstrahlzementation Jet-1 unter Ausnutzung der Zement-Wasserlösungen mit W/Z (B/Ц) =0,8 … 1,2 gegangen.

Die Vorstellung des Bodenbetons in der Strahltechnologie in Form des feinbrüchigen Zementbetons gewährt die Möglichkeit, die bekannten theoretischen Grundlagen zu verwenden, die für die Betontechnologien entwickelt sind. Dabei, bei Betrachtung der Fragen der Projektierung, der Auslese und der Regulierung des Bestandes von

Verbundbindern für der Strahlbodenvermötelung, der Prognose und der Kontrolle seiner Haltbarkeit, der Gleichartigkeit und der Haltbarkeit (der Frostresistenz und des Korrosionswiderstandes) des Erdbetons, muss man die Besonderheiten der Bodenvermötelung nach der Strahltechnologie berücksichtigen. Solches Herangehen ist, bei seiner ganzen äußerlichen Attraktivität, den prinzipiellen Unterschieden der Strahltechnologie von der traditionellen Technologie des Betons beschränkt, unter denen ihre zwei folgenden Besonderheiten am meisten wichtig sind:

- Als Füllstoff im Erdbeton nach der Strahltechnologie, wie auch in anderen Technologien der Baugrundbefestigung, kann ders verbundene (einschließlich, lehmhaltige oder schlammige u.ä.) Boden verwendet sein, der die Teilchen in Form von den Anlagen enthält;

- In der Strahltechnologie verwenden die Erdbetonmischungen mit wesentlich vom höheren Wasserinhalt im Vergleich zur gewöhnlichen Technologie des Betons.

So können sich die Eigenschaften des Erdbetons in der Strahltechnologie von den Eigenschaften des feinbrüchigen Zementbetons bei den vergleichbaren Größen von W/Z (В/Ц) und den Kosten des Zements wesentlich unterscheiden. In der Strahltechnologie die wesentliche Bedeutung, im Unterschied zum gewöhnlichen Mischbeton, erwirbt die Korrektur der Anfangsrechenbestände des unter Berücksichtigung der tatsächlichen Feuchtigkeit strickenden Bodens. Dabei ist nötig es Boden wie den Füllstoff des Erdbetons, zweiteilig zu betrachten: die Teile des unzusammenhängenden Bodens, es ist den Fraktionen des Standardsandes, und des Teiles ähnlich, der aus den Anlagen des zusammenhängenden Bodens besteht. In Anbetracht der mehr entwickelten Oberfläche der Teilchen des Bodens im Vergleich zum Bauquarzsand, sowie ist der genug hohe Wasserinhalt des natürlichen Bodens, dem bestimmenden konstruktiven und technologischen Faktor nicht die Aktivität des Zements, und die Anzahl strickend im Bestand des Erdbetons. Wie es aus der Tabelle 1 sichtbar ist, bleibt die Hauptgesetzmäßigkeit der Veränderung der Haltbarkeit des Erdbetons von W/W für Boden mit verschiedenem Wasserinhalt erhalten. Dabei, der Einfluss von W/W wie des Faktors, verringert sich, wenn das Wasserinhalt des Bodens (Wb) erhöht.

Tab 1
Einflüß von W/Z auf Drückfestigkeit des Erdbetons auf Basis von Alkalischlackenbindemittel

Bodenfeuchtigket, %	Drückfestigkeit des Erdbetons bei verschiedene W/Z, Mpa				
	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
0	12,6	9,8	7,3	5,2	3,8
5	9,4	6,2	5,1	3,1	1,4
10	5,1	3,8	3,0	2,2	0,5
15	2,2	1,8	1,2	0,8	-
20	0,9	0,6	0,2	-	-

Der Wasserinhalt der Erdbetonmischung, die nach den Technologien der Strahlzementation gebildet wird, kann 300 l/m3 und mehr erreichen, dass den Wasserinhalt der feinbrüchigen Betonmischungen wesentlich übertritt. Eine Konsequenz des erhöhten Wasserinhalts der Erdbetonmischung ist die Erhöhung des Raumteils und des Ausmaßes der Kapillarporen des erzeugten Erdbetons, daß seine Festigkeitscharakteristiken verringert. Gleichzeitig wächst damit, das Risiko der Erdbetonmischungzersetzung und der Ungleichartigkeit des Erdbetonmassives, dass sich auf seine konstruktive Qualität negativ auswirkt. Diese Besonderheiten der Strahltechnologie muss man bei der Analyse der Bestände und der Prognose der Eigenschaften des Erdbetons berücksichtigen. Dabei ist vom Faktor, der die Festigkeitscharakteristiken bestimmt und die Gleichartigkeit des Erdbetonmassives nicht die Aktivität strickend, und die Größe der wasserstrickenden Beziehung, die bestimmende Anzahl strickend im Bestand der Mischung. In der Praxis des geotechnischen Baues der Verdichtung, der Konsolidierung und der Festigung unterliegen grosserenteils wassersatte oder wasserreiche Boden. In diesem Zusammenhang, die Anwendung von Verbundbinder ist aufgrund der aktivierten Schlacken bevorzugter in Bezug auf die gewöhnlichen Bauzemente.

Entsprechend der angebotenen Methodik der Berechnung / 4/, bei der Festigung von sandigen wassersatten Boden, können die Kosten des Verbundbinders zu den Stadien der Projektierung entsprechend der untenangeführten Formel angesetzt werden:

$$R_w=10^6 \cdot \left\{ \frac{2{,}45\left(1-Пгр-0{,}01\frac{Г\cdot Wгр}{gв}\right)-10\frac{Г\cdot Wгр}{gв}\left(\frac{1}{Ц}-\frac{1}{gц}\right)}{(1-Пгр)\left(\frac{В}{Ц}\right)} \right\}^2, \text{ Pa, wo}$$

Rw – die Haltbarkeit des Erdbetons auf dem feuchten Boden,
Rc – auf trocken,
Z (Ц)– der Inhalt des Zements im Erdbeton, kg/m3, gц,
gв - die Dichte der Körner des Zements und des Wassers, kg/m3,
Пгр - die Porosität des Ausgangsbodens, m3/m3,
Wгр – seine Feuchtigkeit, % nach der Masse.

Die eigentümliche Eigenschaften des Verbundbinders aufgrund der aktivierten Schlacke sind: die genug hohe hydraulische Aktivität; die erhöhte Haltbarkeit unter den Bedingungen des Angriffsmittels; die hoche Sedimentbeständigkeit der injektiven Mischung; die erhöhte Adhäsionskupplung mit den Elementen der Struktur des Bodens; die erhöhte durchdringende Fähigkeit in die Struktur des Bodens in der Verbindung von der erhöhten Dispersität des mineralischen Bindemittels. In Verbindung damit, dass sich die mineralische Grundlage der aktivierten Schlacke (AS) gleichartigen mit dem mineralischen Bestand des Bodens ist, bei der Strahlzementation des Bodens unter Ausnutzung von AS das Erdbetonmassiv entwickelt, das man wie das geopolymere Massiv mit erhöhten physikalischen und mechanischen Eigenschaften einstufen kann.

Wie die Analyse der Ergebnisse der Produktionsforschungen, für Injektionsmischung aufgrund von AS den charakteristisch herabgesetzten hydrodynamischen Widerstand den Strahl auf dem Ausgang aus dem Monitor, die verbessert desaggregierte Einwirkung auf die Struktur des Bodens, die erhöhte Gebundenheit und die Immunität der Erdbetonmischung, die erhöhte Gleichartigkeit der gebildeten Erdbetonmassive, den beschleunigten Satz der Haltbarkeit vorführt. Die Anwendung der optimalen Rezepturen aufgrund AS lässt zu, den wirksamen Umfang der gebildeten Erdbetonmassive mit der gleichzeitigen Erhöhung ihrer Gleichartigkeit und Kontinuität

zu vergrössern, daß eine Vorbedingung für die Verkleinerung der Anzahl der Pfähle, der Kürzung des Wertes und der Fristen der Produktion der Arbeiten bei der gleichzeitigen Erhöhung der Qualität ist.

Die Verallgemeinerung und die Analyse der Ergebnisse der experimentalen Forschungen lässt zu, die Projektierung des Bestandes und der Eigenschaften des Erdbetons aufgrund von AS zu erfüllen, die Berechnung, die Projektierung der Bestände und der technologischen Regimes, die Prognostizierung der Kinetik des Satzes der Haltbarkeit, der Porosität, der Wasserdichtigkeit und der Haltbarkeit der Erdbetonmassive, sowie die Begründung der technisch-ökonomischen Effektivität der Anwendung von AS für die Festigung und die Verdichtung von aller Arten der Boden mit der Projekthaltbarkeit bei der Kompression im Abstand von 0,5 ... 10,0 MPa beim Bau der Objekte von Transport-, spezielle industrielle und zivilrechtliche Bestimmung zu erfüllen.

4. Zusammenfassung

1. Die Einleitung in den Bestand der gemahlenen Schlacke des Sulfates und des Kalkhydrates gewährleistet seine hydraulische Aktivierung, die für die Verdichtung und die Festigungen von unzusammenhängenden wassersättigen Boden nach den Technologien der Strahlzementation notwendig ist.
2. Aufgrund der Analyse der Ergebnisse der experimentalen Forschungen ist es bestimmt, dass die Sulfataktivierung der Schlacken unter Ausnutzung des Anhydrits und des Kalkhydrates die Bildung der Erdbetonmassive mit den Projektkennwerten gewährleistet.

Literatur

[1] Kühl, H., *Zement-Chemie*. VEB Verlag Technik: Berlin, 1961 – 241 s.

[2] Davidovits, J.:Geopolymers: *Inorganic polymeric new materials*. Journal of Thermal Analysis, 1991, 37, s. 1633-1656

[3] Gluchovskij V.D., *Alkalischlakenbeton*, Baustoffindustrie, 1974, 3, s.9-13

[4] Broid I.I.: Die Strahlgeotechnologie – M.: Verlag ASW. 2004 – 240 s

Ansprechpartner/ Autors:

Dr.-Ing. Igor Jakovlevich Chartschenko iharcenko@mail.ru
Moscow Build State University
Moscow
Yaroslavskoye shosse, 26
129337 Moscow

Dipl.-Ing. Zaur Alanovich Sugkoev sugkoev@mail.ru
Moscow Build State University
Moscow
Yaroslavskoye shosse, 26
129337 Moscow

Dipl.-Ing. Kamal Alikovich Israfilov israfilov.kamal05@mail.ru
Moscow Build State University
Moscow
Yaroslavskoye shosse, 26

129337 Moscow

Dr.-Ing. Grigoriy Ivanovich Jakowlew info@istu.ru
Kalashnikov Izhevsk
State Technical University
Izhevsk
Studencheskaya str, 7

426069 Izhevsk

Korohodska, A.N., Deviatova, N.B.

Phase formation processes of alumochromite cement clinkers

Introduction

The study of mineral formation processes in raw mixes including $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, Al_2O_3 and Cr_2O_3 taken in stoichiometric ratios, is of theoretical and practical interest as alumochromite cements are characterized bin increased strength, refractoriness, slow strength loss at high temperatures, heat resistance, stability to impact of aggressive environment [1].

Raw Materials and Investigation Methods

In the curse of study variable factors of experiment were temperature and isothermal retention at respective temperature.

From results of clinker chemical analysis for each type of cement we calculated conversion degree, interaction rate of basic oxides (CaO, SrO, BaO) with acidic oxides (Al_2O_3 and Cr_2O_3) [2] and reaction rate constant [3].

For study of phase formation processes in alumochromite cement clinkers feeds were such raw mixes as calcium, strontium and barium carbonates of industrial grades, G-00 alumina of industrial grade and chromium (III) oxide.

Raw materials were so taken as to obtain clinker of strictly prescribed phase composition. Samples were burned at a laboratory Cryptol furnace in temperature range 900 °C to 1500 °C depending on their phase composition with isothermal exposure of 15, 30, 60 and 180 min. In obtained sinters we determined the content of free calcium, strontium or barium oxides by ethyl glycerate method [4]. Presence of free basic oxides in sinter shows that the synthesis has not yet been finished.

Results and Discussion

Our study of calcium alumochromite cement clinker phase formation showed that the higher is the temperature, the faster calcium oxide is absorbed. The only exception is data for temperature of 900 °C which have extreme at retention interval of 0-30 min corresponding to maximum $CaCO_3$ decomposition degree. Under such conditions a substantial layer of reaction products accumulates on calcium carbonate surface and hampers subsequent decomposition and free CaO formation. At the temperature of 1400 °C and 180 min exposure CaO is absorbed completely.

Interaction rate of this oxide with alumina and chromium oxide as calculated by Ginstling-Brownstein equation is changed symbasically. Reaction rate constant for calcium alumochromite cement clinker has the form:

$$K = 25{,}1 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-\frac{62{,}21}{RT}} .$$

Experimental study results of solid-phase processes taking place in the raw mix containing calcium carbonate, alumina and chromium oxide in temperature range 900-1400 °C show that interaction between calcium oxide with alumina and chromium oxide commences substantial rate at already 900°C and finishes at 1400°C which is confirmed by X-ray analysis (Fig. 1).

a)

b)

Fig.1: Stroke X-ray diagram of calcium alumochromite cement clinkers, burned at temperature: a) 900 °C exposure of 60 min; b) 1400 °C exposure of 180 min
⊠ – $CaCO_3$; ⌘ – Al_2O_3; ◗ – Cr_2O_3; ⌖ – CaO; ⋎ – $CaAl_2O_4$; ◆ – $CaCr_2O_4$

It was established that initial phase in raw mixes containing calcium carbonate, alumina and chromium oxide appears as calcium chromite. Final products are $CaAl_2O_4$ and $CaCr_2O_4$.

The study of strontium alumochromite cement clinker phase formation process established that with temperature rise strontium oxide is absorbed at faster rate. As well as for calcium alumochromite cement, exception is data for temperature of 900°C which have extreme at exposure interval of 0-30 min corresponding to maximum $SrCO_3$ decomposition degree. Under such conditions a substantial layer of reaction products accumulates on calcium carbonate surface and hampers subsequent decomposition and free SrO formation. It must be noted that this extreme is more brightly expressed for $CaCO_3$.

At 1500 °C SrO absorption completely finishes by 180 min, which is confirmed by X-ray analysis (Fig. 2). Reaction rate constant for strontium aluminochromite cement clinker has the form:

$$K = 12{,}6 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-\frac{55{,}03}{RT}} .$$

a)

b)

Fig.2: Stroke X-ray diagram of strontium alumochromite cement clinkers, burned at temperature: a) 900 °C exposure of 60 min; b) 1500 °C exposure of 180 min
⊠ – $SrCO_3$; ⌘ – Al_2O_3; ◗ – Cr_2O_3; ⌗ – SrO; ■ – $SrAl_2O_4$; ❍ – $SrCr_2O_4$; ● – $Sr_3Al_2O_6$

Experimental study results of solid-phase processes taking place in the raw mix containing strontium carbonate, alumina and chromium oxide in temperature range 900-1500 °C show that interaction between strontium oxide with alumina and chromium oxide commences substantial rate at already 900 °C and finishes at 1500 °C. As distinct from calcium clinker, phase formation processes run slower due to higher $SrCO_3$ decomposition temperature (1340 °C). Our study established that that in raw mixes consisting of strontium carbonate, alumina and chromium oxide primary phase is formed as strontium chromite. Final products are $SrAl_2O_4$, $Sr_3Al_2O_6$ and $SrCr_2O_4$.

The study of barium alumochromite cement clinker phase formation process established that, unlike calcium and strontium clinkers, extremes are present for temperatures of 900, 1000, 1100 °C which corresponds to $BaCO_3$ intense decomposition range. Under such conditions a substantial layer of reaction products accumulates on calcium carbonate surface and hampers subsequent decomposition

and free BaO formation. At 1300 °C by 180 min of synthesis BaO is totally absorbed. Reaction rate constant for barium aluminochromite cement clinker has the form:

$$K = 5{,}37 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-\frac{53{,}37}{RT}}.$$

Experimental study results of solid-phase processes taking place in the raw mix containing barium carbonate, alumina and chromium oxide in temperature range 900-1300 °C show that interaction between barium oxide with alumina and chromium oxide commences substantial rate at already 900 °C and finishes at 1300 °C which is confirmed by X-ray analysis of sinters (Fig. 3). Absence of free BaO peaks is due to its high chemical activity relative to acidic oxides.

60 50 40 30 20 2Θ, °

a)

60 50 40 30 20 2Θ, °

b)

Fig.3: Stroke X-ray diagram of barium alumochromite cement clinkers, burned at temperature: a) 900 °C exposure of 60 min; b) 1300 °C exposure of 180 min
⊗ – $BaCO_3$; ⌘ – Al_2O_3; ◗ – Cr_2O_3; □ – $BaAl_2O_4$; ◎ – $Ba_3Cr_2O_6$

In this picture peaks corresponding to Cr_2O_3 remain unchanged with longer retention time. This is a confirmation of the fact that in this raw mix primary phase is synthesized as $BaAl_2O_4$. At higher temperatures synthesis of $Ba_3Cr_2O_6$ begins in the mix, and its formation rate is faster than that of $BaAl_2O_4$. Thus, our research established that primary phase in raw mixes containing barium carbonate, alumina and chromium oxide is barium aluminate. Final products are $BaAl_2O_4$ and $Ba_3Cr_2O_6$.

As seen from obtained results for calcium, strontium and later barium clinkers of alumochromite cements, the value of activation energy is diminishing (62,21; 55,03 and 53,27 kJ/mole respectively). This depends on activity of alkaline earth oxides forming under decomposition of carbonate component, which corresponds to their chemical nature [3]. At the same time it should be noted that in all clinkers primary phase is formed as mono compound and chromite forms much faster than aluminate. Under tribasic compound (aluminate or chromite) synthesis within clinker it forms slower irrespective of acidic component character.

In order to prove adequacy of obtained experimental results we performed thermodynamic calculation of formation probability of those binary compounds by reactions:

1. $CaCO_3 + Al_2O_3 = CaAl_2O_4 + CO_2$
2. $SrCO_3 + Al_2O_3 = SrAl_2O_4 + CO_2$
3. $BaCO_3 + Al_2O_3 = BaAl_2O_4 + CO_2$
4. $CaCO_3 + Cr_2O_3 = CaCr_2O_4 + CO_2$
5. $SrCO_3 + Cr_2O_3 = SrCr_2O_4 + CO_2$
6. $BaCO_3 + Cr_2O_3 = BaCr_2O_4 + CO_2$
7. $3CaCO_3 + Al_2O_3 = Ca_3Al_2O_6 + 3CO_2$
8. $3SrCO_3 + Al_2O_3 = Sr_3Al_2O_6 + 3CO_2$
9. $3BaCO_3 + Al_2O_3 = Ba_3Al_2O_6 + 3CO_2$
10. $3BaCO_3 + Cr_2O_3 = Ba_3Cr_2O_6 + 3CO_2$

Reactions (6), (7), (9) are specified for comparison and for more complete analysis on the following compounds.

Thermodynamic data for calculation are specified in [4-11]. Calculation results see Tab.1.

Tab.1:
Calculations results of the formation reactions of alkaline earth elements aluminates and chromites

Reactions	Change in Gibbs energy, kJ/mole, at temperature, K						
	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
1	28,59	-2,95	-24,98	-52,78	-95,95	-126,88	-157,53
2	33,71	3,83	-20,15	-49,59	-87,24	-105,63	-131,09
3	40,38	9,66	-18,56	-49,11	-79,66	-104,55	-130,72
4	-23,26	-53,72	-79,77	-106,28	-132,69	-159,03	-185,31
5	18,22	-12,39	-42,48	-72,18	-101,55	-130,65	-159,54
6	64,98	33,74	3,62	-26,56	-55,79	-84,52	-112,77
7	166,56	78,49	-6,72	-89,41	-163,77	-247,94	-324,04
8	203,47	111,58	22,11	-64,78	-149,21	-231,21	-310,84
9	211,11	118,92	30,01	-55,61	-138,09	-217,28	-293,22
10	260,66	168,35	78,79	-50,85	-134,34	-175,24	-255,41

As seen from the presented results, monochromites are formed at lower temperatures than aluminates which is confirmed by obtained experimental data. This is explained by chromium higher activity due to relatively weak bonding of external; electrons to nucleus as compared with aluminum [3].

In synthesis of tertiary compounds aluminates are formed faster than chromites. Under these conditions ternary compounds are formed slower than mono compounds.
To confirm the obtained results we calculated crystal lattice energies using formula by A.F. Kapustinskiy [12-14]:

$$U_{lattice} = 1201{,}6 \cdot \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot \sum m}{r_K + r_A}\left(1 - \frac{0{,}345}{r_K + r_A}\right)$$

where Z_1 and Z_2 are the charges of the cation and anion, Σm is the number of cations and anions in the molecule; r_K and r_A are the crystal chemical radii of the cation and anion, nm, respectively.

Values of crystal-chemical radii according to V.M. Goldschmidt for cations were taken from [15, 16], those of effective radii of anions (aluminate and chromite) were taken from [17, 18].

The results of calculation are presented in Tab. 2.

Tab.2:
Energy of crystal lattices of alkaline earth elements aluminates and chromites

Composition	Energy of crystal lattice, kJ/mole
$CaAl_2O_4$	2666,2
$SrAl_2O_4$	2554,4
$BaAl_2O_4$	2439,2
$Ca_3Al_2O_6$	5352,4
$Sr_3Al_2O_6$	5127,9
$Ba_3Al_2O_6$	4896,4
$CaCr_2O_4$	2626,2
$SrCr_2O_4$	2517,9
$BaCr_2O_4$	2406,2
$Ba_3Cr_2O_6$	4812,4

As seen from calculation results, crystal lattice energy decreases with growing cation radius. The energy value for chromites decreases as well.

Crystal stability is known to be as higher as crystal lattice energy is larger and its formation is more difficult [19]. Thus, issuing from crystal lattice energy values, in calcium alumochromite cement clinker monochromite will form first and calcium monoaluminate appears later. In strontium alumochromite cement clinker phase formation sequence is monochromite – monoaluminate – tristrontium aluminate, whereas for barium alumochromite cement clinker this sequence looks like monoaluminate – tribarium chromite.

The obtained data are contrary to clauses of bidders chemistry as formulated by V.F.Zhuravlyov which state that binding capacity refers to not only a particular limited group of mineral substances, but are inherent in a wide class of mineral compounds, including alkaline earth aluminates and chromites, and binding properties appear only beginning with a certain value of alkaline earth ion effective radius; as regards aluminates and chromites, only those compounds possess binding properties whose basicity is above unit [20]. These regularities are in conformity with crystallographic structure of compounds contained in the clinkers.

Conclusions

Thus, our research established that calculated phase composition of clinkers meets actual pattern. This enables to synthesize alumochromite cements on the basis of compositions of systems under study ensuring their prescribed properties. The main clinker minerals of monochromite cements are alkaline earth aluminates and chromites with different basicity conditioned by prescribed phase crystallization processes.

References

[1] Shabanova, G.N.; Korohodska, A.N.: *Alkali-earth Element Aluminates and Chromites Cement Bonded Refractory Castables*, China's Refractories. 25 (2016) 1, P. 26-31.

[2] Ginstling, A.G.; Brownstein, B.I.: *On the diffusion kinetics of reactions in spherical particles*, J. Appl. Chem. 23 (1950) 12, P. 1249-1259.

[3] Glinka, N.L.: *General Chemistry*, Integra-Press Publ., Moscow, 2003.

[4] Shabanova, G.M.; Korohodska, A.M.; Khrystych, O.V.: *Binding materials*, Textbook of NTU "KhPI" Publ., Kharkiv, 2014.

[5] Babushkin, V.I.; Matveev, G.M.; Mchedlov-Petrosyan O.P.: *Thermodynamics of silicates*, Stroiizdat Publ., Moscow, 1986.

[6] Shabanova, G.N.; Korohodska; A.N.; Mirgorod, O.V.Dejneka, V.V.; Tsapki, N.S: *Calcium-barium oxide systems and binders based on their compositions*, "Planet-Printh" LLC Publ., Kharkov, 2014.

[7] Glushko, V.P.: *Thermal constants of substances* [Handbook], Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR Moscow, 1979.

[8] Shabanova, G.N.: *Barium-containing oxide systems and binders based on them*, NTU "KhPI" Publ., Kharkov, 2006.

[9] *Nuclear Thermodynamic Database* (NUCLEA): Version 2005-01, Thermodata Publ., Saint Martin, 2005.

[10] Korohodska, A.N.; Shabanova, G.N.: *Thermodynamic database of refractory strontium aluminates*, Collection of Scientific Papers of PJSC "The URIR named after A.S. Berezhnoy" 112 (2012), P. 208-213.

[11] Korohodska, A.N.; Shabanova, G.N.; Tkacheva, Z.I.; Hurenko, I.V.; Rozhenko, A.Yu.; Ivashchenko, M.Yu.: *Thermodynamic database of the compounds of a* $RO{\cdot}Cr_2O_3$ *(R – Mg, Ca, Sr, Ba) type*, Collection of Scientific Papers of PJSC "The URIR named after A.S. Berezhnoy" 107 (2007), P. 147-155.

[12] Krasnov, K.S.: *Physical chemistry, Book. 1. The structure of matter. Thermodynamics*, Higher School Publ., Moscow, 1995.

[13] Morrison S. *Chemical physics of solid surface*, Mir Publ., Moscow, 1980.

[14] Knotko, A.V.; Presnyakov, I.A.; Tretyakov, Yu.D.: *Solid State Chemistry*, Academy Publ., Moscow, 2006.

[15] Ormont, B.F.: *Introduction in the physical chemistry and crystal chemistry of semiconductors*, Higher School Publ., Moscow, 1973.

[16] Tretyakov, Yu.D.; Lepis H.: *Chemistry and technology of solid-phase materials*, MSU Publ., Moscow, 1985.

[17] Ryabukhin, A.G.: *Effective ionic radii of complex anions*, High-temperature melts, 1 (1998), P. 23-25.

[18] Ryabukhin, A.G.: *Effective ionic radii of spinels structural components*, High-temperature melts, 1 (1996), P. 39-41.

[19] Grebenshchikov, R.G.: Comparative crystal-chemical systematic and morphotropic transformations of silicates and their analogues (germanates and fluoroberillates), J. Chem. Soc., 13 (1968) 2, P. 160-164.

[20] Zhuravlev, V.F.: Chemistry of binders, Goskhimizdat Publ., Moscow, 1951.

Authors:

Dr. Tech. Sc. Alla Korohodska alla-korogodskaya@ukr.net
Natalya Deviatova
National Technical University
"Kharkov Polytechnic Institute"
2 Kyrpychova Str.
61002 Kharkov, Ukraine

O. V. Puchka, V. S. Lesovik, S. S. Vaysera,

ACOUSTIC MATERIALS USED OF TECHNOGENIC RAW MATERIAL

1. **Einleitung/Indroduction**
2.

Economic efficiency of sound and heat insulation materials is assessed by their physical and chemical properties, environmental safety, durability, production and installation costs.

The most promising thermal insulation material for a set of listed indicators is foam glass. The use of foam glass means saving in sound and heat insulation costs, reducing the cost of installation work, increasing the useful volume of the room, reducing the loads on the foundation and load-bearing structures, increasing the security of housing, and, therefore, the demand for it. However, to reduce its cost, it is necessary to use cheaper raw materials, and primarily man-made raw materials. This is a promising direction for the widespread use of foam glass in construction and architecture.

2.Versuchsdurchűhrung/Experimental program

The production of high-quality sound and heat insulation materials is one of the most important tasks of the building materials industry. Of all the existing sound and heat insulation materials, foamed glass is the most promising, which in its properties exceeds the majority of existing materials (foam concrete, foam polystyrene, mineral wool products, etc.) [1,2]. But the main drawback, which is noted by many designers - is its high cost.

Analysis of literature data [3-6] showed that a promising direction for reducing costs in the production of foam glass is the use of local raw materials or man-made waste products. Moreover, the second option is preferable, since it allows to utilize waste and save raw materials.

It is known that silicate and glass formation can be carried out at temperatures close to the foaming temperature range of foamed glass. Therefore, the use of cheap natural and man-made silicate raw materials as components for both cooking glass granulate and directly for the process of single-stage synthesis of foam glass is a promising direction in improving the technology of acoustic foam glass.

There is a technical opportunity to combine the processes of glass synthesis and the formation of a cellular structure of foam glass. At the same time, local materials of disperse structure (sands, clays, feldspars, etc.) and industrial origin (metallurgical

slags, dumps of mining and processing enterprises, etc.) can serve as raw materials [7].

The issues of processing and utilization of man-caused wastes are relevant not only from the point of view of dangerous pollution of the environment, but also rational use of them as an alternative source of raw materials. A group of large-scale, large areas of dumps, requiring significant maintenance costs for maintenance, include ash and slag waste from thermal power plants. In the world and domestic practice, a sufficient number of compositions and technologies for obtaining materials based on this type of waste have been developed. In Russia, the practical implementation of development is complicated by the absence of special methods for the preparation of waste, which makes it possible to bring them to the market and to eliminate the instability of the chemical composition.

Ash-slag waste is a polydisperse mixture formed by the joint removal of ash and slag by hydrotransport that accumulates in the lower part of the furnace space.

The physical properties of ash and slag mixtures, such as bulk density and true density, granulometric composition, are largely determined by the type of fuel, the mode of its combustion, the capture method, and also the place of selection.

The most common group of ash and slag wastes of Russia contains a high amount of silicon and iron oxides, with a relatively low content of aluminum, calcium and magnesium oxides, which provides a relatively low softening temperature of the mineral constituent - coal and a high amount of unburned carbon particles in the form of coke and semi-coke [8].

Scientific works on obtaining foams based on ash and slag wastes were carried out by O.V. Kazmina, Yatsenko E.A., Smoliy V.A., Grushko I.S. In these works, ash and slag wastes are used to introduce into the composition of the amorphous matrix, as a crystalline filler, which increases the strength and density when introduced into the composition to 10-15 wt.%. With further increase in their content in the foam-forming mixture, the strength of the foam glass decreases because of the growth of residual stresses in the monolith.

The second promising (after ash and slag wastes of TPP) is man-made waste that can be used to produce acoustic foam glass is the metallurgical slag table 1.

2.1. Ausgangsmaterial/ Raw Materials

Tab. 1

Chemical composition of slag

Slag	Oxides content, wt.%					
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO общ	MnO_2
The Lipetsk Metallurgical Combine (LMC)	36,78	18,2	36,78	5,05	7,69	-
Oskol Electrometallurgical Combine (OEMK)	20,0	16,0	40,0	12,0	12,0	6,49
Starooskolsky Metallurgical	37,0	11,0	32,0	2,0	5,0	13,0

Plant (SOMZ)						
Oskol Machine-Building Metallurgy Plant (OZMM)	22,39	2,03	40,74	9,7	14,0	7,92

Determination of the phase composition of slags was carried out by X-ray phase analysis, which showed the following results [9]:

– the slag of the Lipetsk Metallurgical Combine (LMC) contains crystalline phases: helenite, wollastonite, diopside, and the presence of a glassy phase in the form of an amorphous halo;

– slag of the Oskol Electrometallurgical Combine (OEMK) contains: α-quartz, calcite, periclase, the amorphous halo on the roentgenogram is not observed;

– the slag of the Starooskolsky Metallurgical Plant (SOMZ) does not contain crystalline phases (there are no intense peaks), that is, this slag is completely amorphous;

– slag of the Oskol Machine-Building Metallurgy Plant (OZMM) does not contain a vitreous phase, but there are intense peaks of shannonite and larnite, and the presence of ioganseni te and diopside is noted.

2.2. Experimental Process

The next stage of the work was the production of granular soundproof foam (chalk was used as the gasifier). All the components of the foaming mixtures were ground to a specific surface of 5000-6000 cm2 / g and weighed in the ratios given in Table 2, after which they were mixed and granulated on a plate granulator using CMC (carbomethyl cilulose) as a binder in an amount of 0.6% by weight.

Tab. 2

Chemical composition of the investigated blends of foaming mixtures

№	Ratio	Oxides content, mass %							
	cullet / slag /. gas mass.%	SiO_2	CaO	$FeO_{об}$	MgO	Al_2O_3	MnO	Na_2O	SO_3
1	47□47ЛМК□6	54,4	21,65	3,9	4,63	10,1	-	7,5	2,05
2	65,8□28,2ЛМК□6	61,4	15,55	2,37	4,4	6,8	-	10,5	1,45
3	47□47ОЭМК □6	47	24	6,0	8,1	4,25	3,2	7,5	0,25
4	65,8□28,2 ОЭМК □6	57	17	3,67	6,79	3,13	1,92	10,5	0,35
5	75,2□18,8 ОЭМК □6	61,8	13,4	2,48	5,76	2,72	1,88	12,0	0,4
6	47□47СОМЗ□6	54,5	19,5	2,5	3,1	6,5	6,5	7,5	0,25
7	65,8□28,2 СОМЗ □6	61,5	14,15	1,57	3,54	4,63	3,9	10,5	0,35
8	75,2□18,8 СОМЗ □6	66,0	12,6	1,08	3,76	3,72	2,6	12,0	0,4

9	47□47O3MM□6	47,3	24,4	7,0	7,1	2,0	4,0	7,5	0,25
10	65,8□28,2 O3MM □6	58,0	17,1	4,27	5,94	1,93	2,4	10,5	0,35
11	75,2□18,8 O3MM □6	62,0	13,5	2,9	5,4	2,0	1,6	12,0	0,4

The foaming of the granules was carried out in a muffle furnace at a temperature of 900^{0}C and a foaming time in the range of 20 minutes up to 40 min. in increments of 10 minutes. After the heat treatment, the granules of compositions 2,7 and 8 foamed at a foaming time of 30 minutes. In all the compositions listed, an amorphous phase was observed on X-ray diffraction patterns.

To determine the reasons for not foaming the granules of other compositions and determining the dependence of foaming on the precipitated crystalline phases, X-ray phase analysis and petrochemical calculation [10,11] of compositions 2,5,7,8 and 11 were performed, which showed that in foamed compositions crystalline phase was released up to 44.0%, and in non-foamed 53.78% or more. This led to the conclusion that intensive separation of crystalline phases entails a complete stoppage of the formation of a porous material. This is probably due to a change in the chemical composition of the glass phase, which leads to a change in its rheological properties. To confirm this assumption, we calculated the viscosity of the initial composition and the residual glass phase by the MTT method and plotted the logarithm of viscosity versus temperature for each of the compositions considered [12]. When comparing the dependences obtained, at the point corresponding to the foaming temperature 900^{0}C, it was noted (composition 2) that the difference between the initial viscosity of the glass phase, before and after the crystalline phase separation, was about 0.12 $\lg\eta$, whereas in the 4 this difference was 1.18 $\lg\eta$. This indicates that the intensive growth of the crystalline phase significantly affects the rheological parameters of the foaming mixture. For the rest of the expanded compositions, it does not exceed 0.33 $\lg\eta$. For composition 10, this value was 0.5 $\lg\eta$. Such a change in the rheological properties of the melt is the main factor due to which the mixtures with the slag of the OEUM and OZMM did not foam.

To determine the reasons for the sudden change in viscosity and the stopping of the foaming process, the coupling coefficient of the silicon-oxygen framework (fSi) was calculated, which reflects the amount of free silicon in the composition of the glass matrix [13] and plotted the dependence of the change in viscosity of the residual glass phase (at temperature foaming) from fSi for the compositions 2,4,7,10.

Состав 2

f(Si)

lg n , Па*с

состав4

f(Si)

lg n,Па*с

а) б)

в) г)

Abb.1: change in viscosity (Lg lgη,) and the connection of the silicon-oxygen frame (fSi) in the process of foaming

The graph (a) in Abb.1 shows that, for composition 2, the change in the phase composition does not have a strong effect on the viscosity of the system, during crystallization the logarithm of viscosity varies from 4.18 to 4.5. While fSi, after separation of the first crystalline phase is 0.3, and during crystallization, the value of f (si) rises to 0.34 and the residual vitreous phase remains in the field of existence of technical glasses. The graph (b) shows the changes in composition 4, associated with crystallization, which are accompanied by a strong change in viscosity. At the same time, the change in fSi is insignificant and suggests that the crystallization process is not complete, since with this viscosity, the glass phase has properties not of a pseudo-liquid but of a liquid, and therefore the crystallization process is greatly hampered by the mobility of the ions. At a viscosity of 103.2 Pa s, which is achieved by a significant jump, the pressure in the pores formed must significantly exceed the surface tension of the melt, and hence the pore walls break and the process of formation and growth of the porous structure stops. In the composition 7 (graph (c)) crystallization processes also take place, but there is no sharp increase in viscosity at the last stage of crystallization, therefore the pressure of the gases formed in the pores does not lead to rupture of the pores and thus contributes to their growth. In the composition of 10 there is a significant increase in viscosity at the first stages of crystallization, leading to the same effects as in composition 4.

X-ray phase analysis of foamed compositions confirmed the possibility of obtaining granular foam glass with a large porosity during acceleration of the foaming process at its initial stage, that is, during the sintering of the mixture [14]. This is due to the fact that pyroxenes can be separated by a solid-phase reaction that occurs at temperatures of 560°C. The system does not have sufficient viscosity for complete sintering of glass and slag particles, as well as for the formation of gas pores. In some samples with LMK slag, the interporal partitions were ruptured during foaming, perhaps this was due to volatile compounds of the slag present.

To determine the amount of volatile components of the LMK slag, it was fired at temperatures of 900 ° C and 1000 ° C with an exposure time of 1 hour. The mass loss at T = 900 ° C was 1.4% and T = 1000 ° C 1.2% of the initial mass. The decrease in the amount of losses with increasing temperature is associated with the oxidation of the slag components. To determine the amount of volatile slag components, a thermogravimetric and differential-thermal analysis of the slag was carried out (Abb. 2).

Abb.2: thermogravimetric and differential-thermal curves

On the basis of the data obtained, it can be concluded that when using compositions 1 and 2, it is necessary to heat the slag to heat the sintering process or to pre-compact the mixture of slag and cullet in a hydraulic press at pressures of 15-30 MPa.

The use of slags in the metallurgical industry is possible to obtain an acoustic foam glass with the condition that the slags should have a neutral chemical composition, that is, the ratio of modifiers and glass-forming oxides should be equal and have an amorphous phase in the composition.

The third promising technogenic waste is the use of wet magnetic separation waste (MSW). For foaming mixture used wastes MSW of the following chemical composition, weight. %:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O+K_2O	S	п.п.п.
65,02	2,21	7.90	2,70	4,97	1,5	0,192	5.98

The results of MSW wastes sieving by fractions before passing through a sieve with the dimensions: 0.630 mm; 0,315 mm; 0.160 mm; 0.063 mm; 0.05 mm are shown in Table 3.

Tab. 3

The results of MSW

№	Sieve size, mm	The amount of slag, %
1	0,630	-
2	0,315	-
3	0,160	6
4	0,063	27
5	0,05	44
6	<0,05	15

Note. The loss in sieving amounted to 8%.

To work out the foaming regime of acoustic foam glass with the use of MSW waste, a standard foaming regime was used - the foaming temperature was taken in the range of 800^0C to 900^0C using different compositions in different proportions.

Before the tests, a magnetic separation of MMC was carried out to remove iron particles. When the foaming regime was established, the compositions shown in Table 1 were tested 4.

Tab. 4

Selected formulations of the foam mixture

№ experience	Composition, %	Result experience
1	waste MSW - 5, cullet - 95, blowing agent - 1	Foaming sample
2	waste MSW - 10, cullet - 90, blowing agent - 1	Foaming sample
3	waste MSW - 15, cullet - 85, blowing agent - 1	Moderate foaming of the sample
4	waste MSW - 20, cullet - 80, blowing agent - 1	Minor foaming
5	waste MSW - 30, cullet - 70, blowing agent - 1	No foaming occurred

From Table 4 that in the experiments 1,2,3 the foaming occurred. Thus, we obtained an acoustic foam glass using MSW wastes. At the same time, the charge for this material included, by weight: MMC waste 5-15%, cullet - 85-95%, gasifier (chalk) - 1%, water - 6%.

Samples obtained from the tables in Table 1. 4 compositions were investigated by the SEM method (Abb. 3-5).

3. Ergebnisse und Diskussion/ Results and discussion

Abb.3: micrograph of foam glass with MSW 10%

Abb. 4: micrograph of foam glass with MSW 10%

Abb.5: micrograph of foam glass with MSW 10%

The main operational properties of the obtained materials are presented in Table 5.

Tab. 5

Operational properties of soundproof foam glass

Waste content MSW, %	Material properties				
	KVsp.	ρ, kg / m^3	Rs, MPa	Insulation index, DB	Sound absorption
5	3,7	330	1,6	14-16	0,17
10	3,5	360	1,8	9-10	0,16
15	3,2	420	2,1	7-9	0,15

20	1,4	510	2,7	5-7	0,13
30	The sample did not foam				

A sample obtained by introducing 20 wt. % of MSW is characterized by a dense structure and a low foaming rate. Reducing the amount of MSW to 10-5% makes it possible to obtain samples with a uniform distribution of pores in the volume of the material. The density decreased, but the foaming rate and water absorption increased. The sound absorption of the samples was determined using an acoustic interferometer.

Thus, it has been proved that the use of man-made waste (ash and slag wastes, slags of ferrous metallurgy, MSW waste) for production of acoustic materials will allow to reduce the cost of soundproofing materials recommended for protecting buildings and industrial structures from external influences, for isolating process pipelines, technological devices with elevated requirements for sound insulation in the premises

Literatur/ References

[1] Orlov, D.L. Foamglass - heat-insulating material of the XXI century / AD. Orlov // Glass of the world. - №2. - 2003. - p. 69 - 70.

[2] Filippovich, NI. The economy of fuel and energy resources is the most important direction for increasing the efficiency of production / NI Filipovich // Building Materials. - 1981. - No. 1 - p. 2-4.

[3] Bessmertny, VS, Innovative technologies for the production of foam glass with coatings / V.S. Immortal, O.V. Puchka, M.N. Stepanova // Saarbrucken, Germany - Publishing house LAP LAMBERT Academic Publishig GmbH Co. KG.-2012.-120 s.

[4] Lesovik, R.V. Complex use of tailings for wet magnetic separation of ferruginous quartzites / RV Lesovik // Mining Journal. - 2004.-№1. Pp. 76-77.

[5] Mulyanov, S.V. A new way of introducing chalk raw materials into glass batch / S.V. Mulevanov, S.A. Kemenov // Theory and practice of increasing the efficiency of building materials. - Penza: Publishing house of PGUAS, - 2007.- P.177-181

[6] Savin, V.K. Energy-economic analysis of elements of external enclosing structures and the shell of the building as a whole / V.K. Savin // Walls and Facades. - № 4. - 2002 - with. 9 - 16.

[7] Demidovich, B.K. Foam glass / B.K. Demidovich // Minsk, Science and Technology. 1975. - 229c.

[8] Shill, F. Foamglass / Frantishik Schill // Moscow: Literature Publishing House for Construction. -1965. - 307s.

[9] Wolfgang, G. Jone naustanchan Glas mittels plasma trahlen / Wolfgang Grafe, Monika Blank, Fred-Gustav Winsman // Silikattechnic. - 1981, V. 5. - p. 132-133.

[10] Minko, N.I. Obtaining inorganic decorative protective coatings on the foam glass surface [Electronic resource. CDROM] / N.I. Minko, O.V. Puchka, M.N. Stepanova // International scientific-practical conference High-temperature materials and technologies of the XXI century. - M.- 2008.

[11] Minko, N.I. Foam glass. Scientific foundations and technology / N.I. Minko, O.V. Beam, V.S. Immortal, R.G. Melkonyan // - Voronezh: Publishing house: "The scientific book", 2008. - 167 p.

[12] Bobkova, N.M. Foam glass on the basis of wastes of industrial production / N.M. Bobkova, S.E. Barantseva, E.E. Trusova // Glass of the World - 2011.- №1. - p. 60-61.

[13] Nagibin, G.E. Prospects for the use of industrial waste in the production of foam glass / G.E. Nagibin, V.I. Kirko, M.M. Kolosova // Glass of the world.-2011.- No.11. -p.31

[14] Lesovik, R.V. Technogenic sand in road construction / R.V. Lesovik // Building Materials. - 2009.- No. 12.- P. 48-50.

Ansprechpartner/ Autors:

Belgorod Shukhov State Technological University,

Russia, 308012, Belgorod, Kostukova Street, 46

oleg8a@mail.ru

Lesovik, R. V.,Lashina,I.V., Milkina, A.S., Ermolaeva,A.E., Lomov M.I.

Composites for the protection of the human environment

ANNOTATION

Einleitung/ Indroduction

Currently, it is necessary to pay great attention to environmental factors that can positively affect the health of a person and cause harm to his body. Adverse impacts on humans is considered that the impact factors of the human environment which endangers the life or health of the person and his future generations [1-2]. The existing various negative effects of pollution on the human body, depending on the type, concentration and duration of contact with them. The negative effects include many different factors, but the most common ones that people face include chemical pollution, noise and electromagnetic.

Chemical pollution can be attributed to the introduction into the environment polluting chemicals that pose a threat to humans, animals and plants within a certain period of time, such contaminants can be attributed to environmental pollution due to the imperfect functioning of environmentally safe technologies for industrial production, improper storage, burial and disposal of household garbage and various waste products. Today, the world community is clearly aware of the threat of environmental pollution of the earth and the atmosphere with man-made waste, and the smaller they are, the more harm they cause, polluting water bodies and creating dust storms. Moreover, the impact of dust on the human body can lead to various degrees of negative effects, from skin diseases, irritation of the mucous membranes and upper respiratory tract to poisoning and various pneumoconiosis.

To noise pollution can be attributed form of physical pollution, which is characterized by excess of the natural level of background noise. It is known that the sound intensity up to 30-40 decibels (dB) is not noise pollution, but the sound intensity above 80 dB has a negative impact on human health. Noise pollution is especially characteristic of cities, the vicinity of airports, industrial facilities. The manifestation of the harmful effects of noise on the human body is very diverse,it affects the mental state of a person, can cause headaches, dizziness, memory loss, fatigue, decreased appetite, pain in the ears, can lead to partial or complete hearing loss, as well as affecting the internal organs through the fibers of the auditory nerves, Central and autonomic nervous systems, can lead to significant changes in the functional state of the human body. Long-term exposure to noise reduces life expectancy. A third of the Russian population is exposed to transport noise, with 70-60% of urban residents are in conditions of acoustic discomfort, for 3% of the urban population the impact of aircraft noise is relevant [3].

Table 1

Development of the composition of the composite binder

№ п/п	Composition of the composite binder, %				Rсж,	Rизг.
	cement	Screening of crushing of quartzite sandstone	chalk	plasticizer		
1	100	-	-	-	98	7,5
2	90	-	5	-	92	7,0
3	85	5	10	-	80	6,1
4	60	10	15	-	56	4,3
5	50	30	20	-	38	2,9
6	85	5	10	0,5	93	7,1

It is proved that the control of the structure formation processes in the synthesis of cellular concrete on the developed composite binder allows to obtain optimal porosity and a certain structure of the interporous partition. Thiscontributedtotheefficiencyoftheacousticcharacteristics.

Figure 1. Calculated values of sound insulation materials

more in harmony with nature and the cosmos. People have always subconsciously connected the divine energies with spherical surfaces. To create buildings of different shapes, you can use new technologies in construction, namely 3D additive technologies, 3D printing. 3D printer operation is based on the extrusion method, that is, layer-by-layer horizontal layer overlay. The advantage of 3D printing is that 3D printers can, as a building material, used in various concrete mixtures, that is, canadamonoket to be made of fine-grained concrete, and cellular concrete [11-13]. So in the production of reduced material consumption, also obtained figures of different geometric shapes, but the accompanying negative phenomenon is the high cost of consumables for 3-D printer. The possibility of using porous or porous compounds with low thermal conductivity in 3D technologies is of great interest in building materials science.

References

[1] Lesovik V. S. Building materials. Present and future. //
Vestnik MGSU. 2017. Vol. 12. No. 1 (100). Pp. 9-16.

[2] Lesovik V. S. Geonika (geodaetica). Examples of implementation in building materials science / Monograph, 2-ed., Belgorod, 2016.286 p.

[3] fundamentals of design of transport noise barriers: a Training manual / I. L. Shubin, I. E. Sukernik, N. Nikolov, A. Pisarski – Publishing house "Bastet" 2015 -208 C.

[4] on the role of noise aggression on the comfort of the human environment / Zagorodnyuk L. H., Lesovik V. S., Kaneva E. V., Kucherova A. S // Bulletin of the Belgorod state technological University. V. G. Shukhov. 2016. No. 12. P. 40-47

[5] Heat and sound insulation materials as a basis for creating a comfortable human habitat / Beam O. V., Lesovik V. S., Weisser S. S. // in the collection of scientific and practical conference for the 85th anniversary of honored scientist of the Russian Federation, academician RAASN, doctor of technical Sciences Bazhenov Yuri Mikhailovich. Belgorod state technological University. V. G. Shukhov "Effective building composites". 2015. P. 537-542

[6] Arenas J. P., Crocker M. J. Recent Trends in Porous Sound Absorbing Materials // Sound and Vibration. July 2010. P. 1217.

[7] the Problem of rational nature management / Volodchenko A. A., Zagorodnyuk L. Kh., Prasolov E. O., Ahmed Ahmed A. A., Kulik N. In. A. S. kolomatsky // Bulletin of Belgorod state technological University. V. G. Shukhov. 2014. No. 6. P. 7-10.

[8] Lesovik V. S., Chernysheva N. In. Glagolev E. S., Drebezova M. Yu., Ermolaeva E. A. // 3D additive technology in the construction industry / In the book: Intelligent building composites for green construction. International scientific and practical conference dedicated to the 70th anniversary of honored scientist of the Russian Federation, corresponding member of RAASN, doctor of technical Sciences, Professor Valery StanislavovichLesovik. 2016. P. 157-167.

[9] company "Winsun " 3D design of houses [Electronic resource] / / URL: http://www.yhbm.com/index.php?a=lists&c=index&catid=67&m=content Oh?

[10] Vishnevskaya Y. Y., Alfimova N. And. The energy intensity of the processes of synthesis of composite binders depending on the Genesis of silica-containing component] / / Vestnik BGTU im. V. G. Shukhov. 2011. No. 3. P. 53-56.

[11] Malysheva V. L., Krasimirova S. S. possibilities of 3D printer in construction // Actual problems of humanitarian and natural Sciences. - № 12-2. - 2013.

[12] Udodov S. A., Belov F. A., Zolotukhina A. E. // 3D printing in construction: a new direction in the technology of concrete and dry building mixtures. In the collection: international innovation research Collection of articles of the winners of the VI

Schöbel, S.*1, Neuroth, M.*2, Wolter, A.*1
***1 TU Clausthal, *2 RWE Power**

Der Gyrator – Ein Gerät zur Probenpräparation mit geringen inneren Spannungen am Beispiel von Braunkohlenflugaschen

1) Einleitung

Ein Großteil der anfallenden Kraftwerksreststoffe aus der Kohleverbrennung findet bei der Herstellung von Zement, als Zusatzstoff in der Bauindustrie sowie zur Deponierung unter Tage oder im Tagebau Anwendung. Insbesondere Braunkohlenflugaschen werden oftmals nur deponiert. Zur Bestimmung des Festigkeitspotentials hydraulisch abbindender Systeme von reinen Ascheproben oder Mischproben mit hohem Ascheanteil existiert aktuell kein normiertes Verfahren.

Die Proctordichte ist eine verbreitete Methode, die zur Beschreibung des Festigkeitspotentials verwendet werden kann. Mit dieser Methodik wird die unter definierter Verdichtungsarbeit erreichte Dichte eines Bodens oder Straßenunterbaus in Abhängigkeit vom Wassergehalt ermittelt. Ein Nachteil dieser Methodik ist, dass die Gültigkeit der Ergebnisse nur bei optimalem Wassergehalt gegeben ist und Prüfkörper mit niedrigem oder sehr hohem Wassergehalt häufig nicht stabil hergestellt werden können[1].

Infolgedessen wurde in verschiedenen Untersuchungen eine Möglichkeit ermittelt, Prüfkörper herzustellen, um näherungsweise die realen Verdichtungsbedingungen bei der Deponierung nachzuempfinden bzw. denen ähnelnde bei reproduzierbaren Randbedingungen zu gewährleisten.

Für feuchte Materialien hat sich der Gyrator zur Probenherstellung bewährt. Die Probenkörper werden hierbei nicht einfach durch eine Schlagverdichtung hergestellt. Das Probenmaterial wird in einer zylindrischen Form kontinuierlich mit einer definierten Kraft belastet. Durch diese Verdichtungsmethode kann nicht nur eine höhere Verdichtung erreicht werden, vielmehr resultieren Probenkörper mit geringeren inneren Spannungen. Bedingt dadurch kann eine Rissbildung bei Probenkörpern mit geringem Wasseranspruch vermieden werden. Eine Festigkeitsprüfung des Grünkörpers, bzw. von Probenkörpern mit nur geringer Lagerdauer wird dadurch überhaupt erst möglich[2].

Das Verdichtungsvermögen wird maßgeblich durch den Wasseranspruch, den vordefinierten Druck und die Anzahl der Rotationszyklen bestimmt. Dennoch muss auch ein Einfluss durch die Wandreibung beachtet werden, der von der Wahl eines geeigneten Reibreduzierers abhängt. Zudem muss der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung der Probenkörper Rechnung getragen werden, da die Festigkeit und Raumbeständigkeit durch Treiberscheinungen beeinflusst werden kann.

Der vorliegende Beitrag zeigt einen Methodenvergleich der beiden Verfahren.

2. Versuchsdurchführung

2.1 Verdichtungsverfahren nach Proctor

Die notwendigen Geräte bei der Proctor-Verdichtung bestehen aus dem Versuchszylinder (1), einem Aufsatzring (2) und einer abnehmbaren Stahlplatte (3). Weiterhin wird ein Verdichtungsgerät, bestehend aus einem Fallgewicht (4) mit Führungsstange (5) und Aufschlagstück (6) benötigt[1].

Abbildung 1: Schematischer Aufbau des Proctor-Verdichters (links) und schematischer Verdichtungsprozess (rechts) [1]

Je nach Größe des Versuchszylinders wird die Probenmenge in mehreren Schichten eingefüllt und jeweils mit mehreren Schlägen des Fallgewichtes verdichtet. Dabei ist darauf zu achten, dass die Position des Fallgewichtes nach jedem Schlag leicht im Uhrzeigersinn weiter bewegt wird, wie in Abbildung 1 schematisch dargestellt ist. Um die Prüfkörper herzustellen, wird ein selbst definierter Anfangswassergehalt zum Anmischen der Proben verwendet. Anschließend wird der Wassergehalt bei weiteren Prüfkörpern in festgelegten Schritten erhöht. Der maximale Grenzwert ist dann erreicht, wenn Wasser oder Material aus dem Gerät ausgetrieben wird. Mit dem Gewicht und dem Volumen der Prüfkörper kann die Rohichte bestimmt werden. Bezieht man den Wassergehalt mit ein, wird die Trockendichte berechnet. Die Trockendichten werden häufig in einer Proctorkurve dargestellt, das heißt in Abhängigkeit des zugegebenen Wasseranteils.

2.2 Verdichtung mittels Gyrator

Das Gehäuse mit dem fest installierten Druckstempel des Gyrators ist stationär verbaut. Um die nötige Kraft zum Verdichten aufzubringen, muss der Gyrator an einer

Druckluftleitung angeschlossen sein. Das Probenmaterial wird in eine zylindrische Form eingefüllt, die eine lose Bodenplatte besitzt. Anschließend wird die Form in das Gyratorgehäuse eingespannt. Sobald der Verdichtungsprozess gestartet wird, fährt der Stempel mit einer definierten Kraft in die zylindrische Form.

Abbildung 2: Schematischer Aufbau des Gyrators[2]

Während des gesamten Verdichtungsprozesses drückt der Stempel mit konstanter Kraft auf die Probe. Dadurch wird die Bodenplatte fixiert. Anschließend wird das Gehäuse um einen definierten Winkel ausgelenkt, um die Präzessionsbewegung durchzuführen. Dabei können die Kraft, der Auslenkwinkel, die Rotationsgeschwindigkeit und die Anzahl der Rotationen verändert werden[3].

Durch die Kombination aus Druckkraft durch den Stempel und Scherkraft durch die ausgelenkte Rotation, werden multiaxiale Kräfte erzeugt, die dem Verdichtungsverhalten unter realen Bedingungen nachempfunden sein sollen[2].

Neben den definierten Parametern können auch externe Einflussfaktoren die Probenpräparation beeinflussen. Auf der einen Seite ist auch bei diesem Verfahren der Wassergehalt von hoher Bedeutung. Zwar kann gezeigt werden, dass stabile Prüfkörper mit einem deutlich geringeren Wassergehalt hergestellt werden können, als es beim Verfahren nach Proctor der Fall ist, dennoch wird auch hier der maximale Grenzwert durch ein Austreten von Wasser aus dem Probenbehälter limitiert. Weiterhin stellt die Wandreibung einen nicht zu vernachlässigenden Einflussfaktor dar.

Untersuchungen mit unterschiedlichen Reibreduzierern haben gezeigt, dass durch die Wahl des richtigen Schmiermittels die Probenkörper optimal verdichtet werden können (Abbildung 2).

Abbildung 3: Prüfkörperhöhe bei der Verwendung verschiedener Reibreduzierer

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die beste Kompaktierung der Probe durch Silikonspray erreicht werden kann. Eine geringere Prüfkörperhöhe, bei gleicher Einwaage und Probenvorbereitung, bestätigt, dass durch die Verwendung eines geeigneten Reibreduzierers die Verdichtung der Probekörper erhöht werden kann. Weiterhin wird durch die Verwendung von Reibreduzierern materialschonend gearbeitet. Die oftmals abrasiven Probenmaterialien würden die Gyratorform abnutzen, was zu inhomogenen Mischungen oder Rissen in den Probekörpern führen könnte.

2.4 Verwendete Materialien

Für die Herstellung der Prüfköper mit dem Gyrator und nach dem Proctor-Verfahren werden Braunkohlenflugaschen aus dem rheinischen Revier verwendet. Nach Anmischen mit Wasser und anschließendem Verdichten härten die Probekörper in einer hydraulischen Reaktion aus.

Je homogener die Proben verdichtet werden und je weniger innere Spannungen in den Prüfkörpern vorherrschen, desto stabiler werden diese. Um den Festigkeitsverlauf der Aschen bestimmen zu können, werden die Proben, angelehnt an DIN 196-1[4], mittels Druckfestigkeitsmessungen untersucht. Dafür werden unterschiedliche Wassergehalte angemischt und nach jeweils 2, 7 und 28 Tagen geprüft. In diesem Ausschnitt werden exemplarisch die Ergebnisse der Mischungen mit einem Wassergehalt von 0,1; 0,15 und 0,2 dargestellt. Nach dem Anmischen werden die Proben luftdicht verpackt in einem Klimaraum bei 20 °C gelagert.

3. Ergebnisse

Abbildung 4: Druckfestigkeitsvergleich nach 2, 7 und 28 Tagen

In der Abbildung 4 sind die Druckfestigkeitswerte der Prüfkörper nach jeweils 2, 7 und 28 Tagen aufgetragen, um sie miteinander zu vergleichen. Bei den mittels Proctor verdichteten Proben fällt auf, dass keine Ergebnisse für die Proben mit einem Wassergehalt von 0,1 erfasst werden. Dies liegt daran, dass der Wassergehalt nicht ausreicht, um stabile Probekörper zu produzieren. Das Material bricht entweder beim Transport oder in der Druckpresse auseinander, bevor ein Festigkeitswert vom Gerät erkannt wird.

Die Proctor-Festigkeitswerte bei einem Wassergehalt von 0,15 und 0,2 unterscheiden sich bei gleicher Lagerdauer kaum. Auch der Anstieg der Festigkeit bei unterschiedlichen Lagerdauern verläuft sehr ähnlich. Dennoch zeigen die Prüfkörper eine deutliche Rissbildung, die insbesondere zwischen den Schichten auftritt. Diese Rissbildung geht soweit, dass die einzelnen eingefüllten Schichten der Probekörper regelrecht voneinander abgetrennt werden (Abbildung 5). Das lässt den Schluss zu, dass die inneren

Abbildung 5: gerissener Probekörper

Spannungen zwischen den einzelnen Schichten so hoch sind, dass die auftretenden Scherkräfte die Querflächenfestigkeit übersteigen.

Im direkten Vergleich können mittels des Gyrators Prüfkörper mit allen Wassergehalten hergestellt werden. Bei gleicher Lagerdauer kann teilweise ein signifikanter Unterschied in der Festigkeit beobachtet werden. Während bei 2-tägiger Lagerdauer nur der Prüfkörper mit einem Wassergehalt von 0,2 erkennbar höhere Werte erzielt, zeigen die Festigkeitswerte nach 7 und 28 Tagen, dass hier ein deutlicher Unterschied resultiert. Eine Betrachtung bei gleichem Wassergehalt und unterschiedlicher Lagerdauer zeigt, dass die Proben mit einem Wassergehalt von 0,1 und 0,15 nur einen sehr verhaltenen Festigkeitszugewinn erfahren. Mischungen mit einem Wassergehalt von 0,2 zeigen die höchsten Festigkeitswerte.

Im direkten Vergleich zwischen den Proctor- und den Gyratorprüfkörpern können bei 2 und 7 Tagen noch ähnliche Festigkeitswerte festgestellt werden. Allerdings wird deutlich, dass die Proctorprüfkörper bei einem Wassergehalt von 0,15 etwas höhere Festigkeitswerte erzielen, wogegen die Gyratorprüfkörper bei einem Wassergehalt von 0,2 besser abschneiden. Besonders deutlich werden diese Resultate nach 28 Tagen Lagerdauer. Insbesondere der Gyratorprüfkörper weist dann einen bezeichnend höheren Festigkeitswert auf.

Dieses Verhalten lässt darauf schließen, dass durch die Verdichtung mittels Gyrator deutlich höhere Wassergehalte verwendet werden können, als es die Verdichtung nach Proctor zulässt. Weiterhin scheinen die inneren Spannungen bei Gyratorprüfkörpern keine extremen Ausprägungen zu besitzen wie die Proctorprüfkörper, da diese im Allgemeinen weniger zu Rissbildung oder Abplatzung neigen.

4. Zusammenfassung

Da es für die Präparation von Probenkörpern im Bereich der Deponietechnik, insbesondere für Braunkohlenflugaschen, keine Norm gibt, wurden im Institut für Nichtmetallische Werkstoffe zwei Verfahren betrachtet, die jeweils im Baustoffbereich ihre Anwendung finden.

Zum einen wird die Verdichtung nach Proctor betrachtet, die im Bereich der Bodenstabilisierung verwendet wird, und zum anderen wird der Gyrator untersucht, der im Straßenbau eingesetzt wird. Beide Methoden eignen sich grundlegend für die Präparation von Prüfkörpern aus Braunkohlenflugaschen. Jedoch besitzt die Verdichtung nach Proctor erhebliche Nachteile im Vergleich mit der Gyratorverdichtung. Einerseits kann mit dem Gyrator ein größeres Spektrum an Wassergehalten zu stabilen Prüfkörpern verdichtet werden, als mittels Proctor. Andererseits sind die Ergebnisse der Gyratorverdichtung besser reproduzierbar, da die Parameter eingestellt werden und anschließend das Gerät die Durchführung vornimmt, während das Verdichtungsgerät bei der Methode nach Proctor häufig von Hand bedient wird.

Der wichtigste Unterschied ist aber, dass die Prüfkörper nach Proctor in mehreren Schichten und mit einer Schlagverdichtung über eine Teilfläche der Probe hergestellt werden. Dadurch werden Spannungen im Prüfkörper gebildet, die zu Rissen oder Abplatzungen der Probekörper führen können. Die kontinuierliche Verdichtung über die gesamte Probenfläche, wie sie beim Gyrator angewandt wird, erzielt eine bessere Kompaktierung und einen daraus resultierenden höheren Festigkeitsverlauf. Da hier im Allgemeinen keine Risse oder Abplatzungen an vorhersagbaren Stellen auftreten, wird von einer geringeren inneren Spannungsverteilung ausgegangen, als sie beim Verfahren nach Proctor auftritt. Zwar kann der Gyrators nur ortsfest betrieben werden, da die Probekörper allerdings weitgehend über mehrere Tage gelagert werden, existiert für dieses Verfahren vorerst nicht die Notwendigkeit, es als mobile Einrichtung außerhalb eines Labors zu verwenden.

Literatur

[1] DIN 18127 Baugrund, Untersuchung von Bodenproben – Proctorversuch

[2] Wallner, B., *Bewertung von Asphalt mit dem Gyrator*, Dissertation, München, **2004**.

[3] DIN EN 12697-31:2017 Asphalt – Prüfverfahren – Teil 31: Herstellung von Probekörpern mit dem Gyrator-Verdichter

[4] DIN EN 196-1:2016 Prüfverfahren für Zement – Teil 1: Bestimmung der festigkeit

Ansprechpartner

M. Sc. Sven Schöbel sven.schoebel@tu-clausthal.de
Technische Universität Clausthal
Institut für Nichtmetallische Bindemittel
Zehntnerstraße 2A/Gebäude A3
38678 Clausthal Zellerfeld

Svensson, K., Neumann, A., Pöllmann, H., Menezes, F., Lempp, C.

Quantitative evaluation of the carbonation of Wollastonite

1. Introduction

To reduce the amount of CO_2 in the atmosphere (currently 408 ppm [1]) several possibilities need to be considered. One possible technology being investigated and discussed is carbon capture and storage (CCS). The goal of CCS is reducing CO_2 emissions from burning of fossil fuel by storing considerable amounts in suitable deep geologic reservoirs. The reservoirs considered for injection could be on- or offshore formations which could be in part already former exploited gas fields [2]. After injection, the sealing of wells in deep geologic formations being considered for CCS must be sustainable. Therefore, the choice of a tight and durable cement, used for sealing, is critical. The material has to resist the extreme conditions at the point of injection considering pressure, temperature, pH, and the composition of aggressive fluids (chloride rich brines, supercritical (sc) CO_2 accompanied with NO_2 and SO_2). The high amount of CO_2 and the fluids will have a considerable impact on cement properties. Hence, the term carbonation is occupied in the literature as a post hydration reaction of cementitious materials [3, 4]. Ordinary Portland cements (OPC) cannot be used under these conditions of well boring due to their instability. The current study describes carbonation as a curing method to obtain carbonates as reaction products. A literature review describing the influence of CO_2 on conventional hydrated cements as an alteration reaction was presented by Svensson et al. [5, 6]. Studies on the reaction of natural wollastonite with CO_2 as curing method under different pressures and temperatures were investigated [5, 6].
Although natural deposits are limited, wollastonite can be fabricated using a conventional cement rotary kiln production process. Wollastonite has a Ca:Si ratio of 1:1 and therefore during production a better CO_2 balance than conventional cements with Ca:Si ratio 2:1 and 3:1 [7].
Additionally, the CO_2 will be consumed during the carbonation reaction thereby improving the CO_2 balance by forming carbonates.
The interaction of wollastonite and CO_2 [8] was investigated within the joint BMWi (German Federal Ministry for Economic Affairs and Energy) research project CLUSTER [5, 6, 9]. The project CLUSTER focusses on two main topics:

(I) Potential impacts of temporal variations in CO_2 stream composition and mass flow that occur in larger pipeline networks on transport, injection, and geological storage of CO_2.
(II) Flexibility of individual steps and the whole CCS process chain in response to this temporal variability [9].

In nature, wollastonite is formed during metamorphism [8]. The present study considers the back reaction by carbonation of wollastonite forming $CaCO_3$ and SiO_2 as a base [8]. The carbonation reaction of wollastonite is described as extremely slow in absence of water at low temperatures [10]. Yet at 333 K and ambient pressure the $\bar{C}CS$ reaction is fast (several hours up to one day) in presence of water [10]. Microstructure aspects of the carbonation were investigated by Villani et al. [11] and Sahu and DeCristofaro [12]. Both studies showed a carbonation from the surface to the center of the wollastonite grains, similar to the shrinking core model [13]. Wollastonite reacts in the presence of CO_2 in aqueous conditions to calcite and amorphous silicon oxide:

$$\mathrm{CaSiO_3} + \mathrm{CO_2} \xrightarrow{\mathrm{H_2O}} \mathrm{CaCO_3} + \mathrm{SiO_2(amorphous)} \quad (1)$$

The chosen temperature (333 K) defined by the project CLUSTER [9] equates to the conditions in deep geological formations envisaged for CCS.

2. Materials and Methods

To determine carbonation rates, several series of experiments were performed and different analytic techniques were applied. Educts and products were analyzed with powder X-ray diffraction (PXRD) and differential scanning calorimetry with thermogravimetry (DSC-TG) coupled with mass spectrometer (MS). The chemical composition of the educts was analyzed with wave length dispersive X-ray fluorescence (XRF).
The PXRD measurements were carried out with 45 kV and 40 mA using a Panalytical X'PERT[3] Powder with Pixcel 1D detector. As apertures 0.04 rad soller slit and fixed slits (0.125° and 0.25°) were used. Diffractograms were recorded from 5° to 100° 2Θ with 49.725 s per step and stepsize: 0.013° 2Θ. For qualitative investigation the Highscore Plus Suite [14] and for quantitative phase analysis the Rietveld method [15] with Profex-BGMN [16, 17] was used. To determine the amorphous content, 10 wt % rutile (Kronos 2900–TiO_2; Rutile, supplied by KRONOS TITAN GmbH) was added as internal standard. Chemical composition was analyzed with wave length dispersive X-ray fluorescence (SRS 3000; Siemens; Rh-tube; vacuum: 200 mbar; measurement, 30 s for each line). Therefore, melting tablets with 1 g sample material and 8 g Di-Lithium Tetraborate (FX-X100-2) supplied by FLUXANA were prepared.
To investigate the degree of carbonation depending on pressure (p) and temperature (T), the contents of wollastonite accompanied by the increase of calcium carbonate and increase of the amorphous phase contents different approaches were applied to identify and quantify educts and products. For quantitative phase analysis, PXRD with the Rietveld method [15] and differential scanning calorimetry with thermogravimetry (DSC-TG; STA 449 F3 Jupiter Netzsch) coupled with mass spectrometer (MS; QMS 403D Aeolos Netzsch; atom mass units 1 to 50 u were recorded) were used. The thermoanalytical measurements were carried out from ambient temperature (296 K) to 1273 K (1000 °C) with a heating rate of 10 K per minute. For the DSC-TG measurements ~15 to ~25 mg sample material per measurement were used.
With DSC-TG/IR/MS the amount of X-ray amorphous content of $CaCO_3$ in the product could be analyzed as well.
The content of carbonate was calculated from the mass loss associated with CO_2:

$$\mathrm{CaCO_3[wt\,\%]} = \frac{\text{mass loss } \mathrm{CO_2}\ [\mathrm{wt\,\%}]}{\left(\frac{\text{mass } \mathrm{CO_2}\ [\mathrm{g/mol}]}{\text{mass } \mathrm{CaCO_3}\ [\mathrm{g/mol}]}\right)} \tag{2}$$

Microstructure of educts and products were characterized by SEM (JEOL JSM 6300 combined with X-Flash 5010 detector from Bruker; secondary electron pictures were taken with 15 keV; samples were sputtered with gold).
The used analytical methods and the experimental setup were equal to the used methods described by Svensson et al. [5, 6].
Carbonation of treated wollastonite at three different temperatures (296 K, 323 K, and 333 K) was investigated. As starting conditions 1 g sample material was mixed with 5 mL H_2O in the steel reactor. 20 mL CO_2 (5.5 MPa) were pumped by the ISCO-pump into the steel reactor, to obtain a pressure of 2 MPa inside the reactor. The temperature in steel reactors was adjusted by placing them in a drying chamber. For each temperature (296 K, 323 K, and 333 K) several experiments with different time intervals and constant pressure (2 MPa) were performed.
To determine carbonation and reactions rates educts and products were analyzed by PXRD, DSC-TG/MS, SEM and digital microscopy.
For the experiments, steel reactors with teflon liners from the company Büchi AG were used. The used raw material (natural $CaSiO_3$, calcium silicate, meta, reagent grade, <20 µm powder) was supplied by Alfa Aeser. The pressure in the reactors was adjusted using an ISCO-pump (Teledyne ISCO, Model 500D Syring pump). CO_2 was supplied by Westfalen AG and had a purity of 4.5 (99.995 %).

3. Results and Discussion

To investigate the microstructure of the used material before and after treatment SEM-images (Fig. 1 and 2) were taken. The microstructure of the purified raw material (Fig. 1a) compared to the untreated raw material (Figures 1b) showed no differences. Contrary to that, the carbonated material showed differences in the microstructure on the SEM-images (Fig. 2). The carbonated aggregates observed in the previously untreated (not purified before the experiments) products showed sharp angles and clean crystals (Fig. 2a). The aggregates observed in the previously treated (purified with HCl, 10 %) showed less clear angles and acted less clear compared to the previously untreated products (Fig. 2b).

Fig. 1: SEM-images of wollastonite grains (white arrows). Purified by treatment with HCl (10 %) on the left and untreated on the right.

Fig. 2: SEM-images of a carbonated aggregates (white arrows). On the left, raw material was purified before carbonation on the right the raw material was not purified before carbonation.

The results of the PXRD-measurements with the Rietveld method and the DSC-TG/MS/IR-measurements were collected and plotted in six diagrams (Fig. 3).
In Figure 3a, b and c the carbonation of purified (with HCl, 10 %) wollastonite is shown.
In Figure 3a, the carbonation of wollastonite at 296 K is shown with six different reaction times. At 296 K, the reaction was not completed after 144 h (Fig. 3a). The content of calcite (black

circles) and of the amorphous content (black triangles) in the sample increased exponentially while the content of wollastonite (black squares) decreased similarly (Fig. 3a).
At 323 K, a high degree of conversion (>90 %) was already achieved after 24 h (Fig. 3b). The content of calcite (black circles) the amount of $CaCO_3$ determined by TG measurements (black rings) and the amorphous content (black triangles) increased exponentially, while the content of wollastonite (black squares) decreased exponentially in an analog manner (Fig. 3b).
At 333 K, the conversion was nearly completed already after 18 h (Fig. 3c). The contents of calcite (black circles) and the total amount of $CaCO_3$ determined by TG measurements (black rings) and the amorphous content (black triangles) increased exponentially, while the content of wollastonite (black squares) decreased exponentially (Fig. 3c).
In Fig. 3d, e and f the carbonation of untreated (not purified) wollastonite is shown.
At 296 K, the reaction was not completed after 144 h. The content of calcite (black rings with an +), the amount of $CaCO_3$ determined by TG measurements (black rings) and of the amorphous content (black triangles) in the sample increased exponentially while the content of wollastonite (black squares) decreased similarly. No further aragonite (black rings with an x) was formed (Fig. 3d).
At 323 K, a high degree of conversion (>90%) was already achieved after 48 h (Fig. 3e). The content of calcite (black rings with an +), aragonite (black rings with an x), the amount of $CaCO_3$ determined by TG measurements (black rings) and the amorphous content (blue triangles) increased exponentially, while the content of wollastonite (black squares) decreased exponentially in an analog manner.
At 333 K, the conversion was nearly completed already after 24 h (Fig. 3f). The contents of calcite (black rings with an +), aragonite (black rings with an x) and the total amount of $CaCO_3$ determined by TG measurements (black rings) and the amorphous content (black triangles) increased exponentially, while the content of wollastonite (black squares) decreased exponentially.

Fig. 3: Carbonation of purified (HCl, 10 %; a, b c) and untreated (d, e, f) wollastonite at 296 K (23 °C, ambient), 323 K (50 °C) and 333 K (60 °C) at 2 MPa and aqueous conditions (H_2O). The quantity of the phases wollastonite, Calcite, Aragonite, amorphous content and the amount of CaCO3 determined by TG measurements were plotted versus the reaction time (h).

At each investigated temperature (296 K, 323 K, 333 K), an exponentially decrease of wollastonite was observed. This was also true for the increase of calcite, aragonite and the amorphous content vice versa. Calcite and amorphous $CaCO_3$ and amorphous SiO_2 were observed in the products of purified wollastonite. As presumed by Svensson et al. [3] no aragonite was observed in the products of purified wollastonite. In addition the gap between the determined amorphous content (by PXRD) and the amount of $CaCO_3$ determined by the DSC-TG measurements was significant in the products of purified wollastonite, while the products of untreated wollastonite showed only a small gap. This may due to the treatment with HCl (10 %) and its destructive influence on the wollastonite crystals next to its original purpose to remove the carbonate from the material.

4. Conclusion

Experiments considering the conversion of purified and untreated $CaSiO_3$ to $CaCO_3$ in aqueous conditions were performed at different temperatures and pressures. The kinetics of this reaction was strongly dependent on temperature (Fig. 3a to f). The degree of conversion, i.e. the amount of reaction products (amorphous and crystalline), could be determined by PXRD and coupled DSC-TG/MS analysis. Calcite and amorphous $CaCO_3$ and amorphous SiO_2 were observed. As mentioned by Svensson et al. [5, 6] no aragonite was observed in the products of experiments performed on purified $CaSiO_3$. The p-T conditions in the steel reactor were thermodynamically not suitable [18] for the formation of aragonite. Svensson et al. [5] suggested that aragonite in the raw material functioned as seed crystals for further metastable aragonite growth. In this study carbonation reaction of purified and not purified was compared. Depending on the temperature a nearly complete reaction was achieved within the experimental periods of 1-144 h.
At the defined conditions (333 K, 2 MPa) relevant for the point of injection of CO_2, the carbonation reaction of wollastonite was already completed after 18 to 24 h (Figure 3c and f). At lower temperature, the carbonation reaction was rather slow (144 h at 296 K, Figure 3a and d). Hence, it could be proven that the use of wollastonite as a cementitious material suitable for sealing the borehole in CCS is applicable.
To characterize mineral association and their stability as well, the reaction at the interfaces between rocks and casing materials, more experiments at selected pressure, temperature and composition of formation waters will be performed. The long-term stability is still under investigation. As anticipated, the most likely application of wollastonite as cement in CCS would be for sealing the well after injection of CO_2 in the reservoir. In that case, the wollastonite will be mixed with water and pumped into the well like conventional cement, mortar or concrete. The CO_2 stored in the reservoir will cause the hardening and therefore the sealing of the borehole.

Acknowledgements

We want to thank the German Federal Ministry for Economic Affairs and Energy (BMWi; FKZ: 03ET7031D) for financial support and Sabine Walther for sample preparation and support on the SEM.

References

[1] NOAA. Earth System Research Laboratory. Trends in atmospheric carbon dioxide. Available online: www.esrl.noaa.gov; https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/ (accessed on 16.04.2018).

[2] Benson, S. M.; Orr, F. M. Jr.: *Carbon Dioxide Capture and Storage*, MRS Bulletin (2008) 33, S. 303-305.

[3] Locher, F.: *Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung*, 1st ed.; Verlag Bau+Technik GmbH: Düsseldorf, 2000.

[4] Taylor, H. F. W. *Cement Chemistry*, 2nd ed.; Thomas Telford Publishing, Thomas Telford Services Ltd.: London, 1997.

[5] Svensson, K.; Neumann, A.; Menezes, F.F.; Lempp, C.; Pöllmann, H.: *The Conversion of Wollastonite to $CaCO_3$ Considering Its Use for CCS Application as Cementitious Material*, Applied Sciences (2018) 8, 304. Available online: http://www.mdpi.com/2076-3417/8/2/304 (accessed on 25.05.2018).

[6] Svensson, K.; Neumann, A.; Menezes, F.F.; Lempp, C.; Pöllmann, H.: *Wollastonite a CS-Cement – Curing by carbonation – Use as well cement*, 40th international conference on cement microscopy, May 13th to May 17th 2018; Conference proceedings (2018), S. 116-151. ISBN: 1-930787-14-6.

[7] Pöllmann, H. Mineralogical strategies to reduce CO_2 in the fabrication of alternative cements. *Ibausil Conference Replication* **2015**, *1*, 111–129.

[8] Rice,J.; Ferry, J.: *Buffering, Infiltration, and the Control of Intensive Variables during Metamorphism*, Reviews in Mineralogy (1982) 10, S. 263-326.

[9] CLUSTER.: Joint research project CLUSTER. Available online: www.bgr.bund.de/CLUSTER/ (accessed on 25.05.2018).

[10] Gartner, E.; Hirao, H.: *A review of alternative approaches to the reduction of CO_2 emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete*; Cement and Concrete Research (2015) 78, S. 126–142, doi:10.1016/j.cemconres.2015.04.012.

[11] Vilani, C.; Spragg, R.; Tokpatayeva, R.; Olek, J.; Weiss, W.: *Characterizing the Pore Structure of Carbonated Natural Wollastonite*, In Proceedings of the 4th International Conference on the Durability of Concrete Structures, Purdue University, West Lafayette, IN, USA, 24–26 July 2014.

[12] Sahu, S.; DeCristofaro, N.: *Solidia Cement™–Part One of a Two-Part Series Exploring the Chemical Properties and Performance Results of Sustainable Solidia Cement™ and Solidia Concrete™*, Solidia Technologies: Piscataway, NJ, USA, 2013; S. 1–12.

[13] Abbasi, E.; Hassanzadeh, A.; Abbasian, J.: *Regenerable MgO-based surbent for high temperature CO_2 removal from syngas: 2. Two-zone variable diffusivity shrinking core model with expanding product layer*, Fuel (2013) 105, S. 128–134, doi:10.1016/j.fuel.2012.06.005.

[14] Degen, T.; Sadki, M.; Bron, E.; König, U.; Nénert, G.: *The Highscore suite*, Powder Diffraction (2014) 29, S. 13–18, doi: 10.1017/S0885715614000840.

[15] Rietveld, H.M.: *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, Journal of Applied Crystallography (1969) 2, S. 65–71, doi: 10.1107/S0021889869006558.

[16] Döbelin, N.; Kleeberg, R.: *Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN*, Journal of Applied Crystallography (2015) 48, S. 1573–1580, doi: 10.1107/S1600576715014685.

[17] Bergmann, J.; Friedel, P.; Kleeberg, R.: *BGMN–A new fundamental parameters based Rietveld program for laboratory X-ray sources, it's use in qualitative analysis and structure investigations*, Comm. Powder Diffraction International Union of Crystallography CPD Newsletter (1998) 20, S. 5–8.

[18] Salje, E.; Viswanathan, K.: *The Phase Diagram Calcite-Aragonite as Derived from the Crystallographic Properties*, Contributions to Mineralogy and Petrology (1976) 55, S. 55-67.

Author:

Dipl. Min. Kristoff Svensson
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Von-Seckendorff-Platz 3
06120 Halle

kristoff.svensson@geo.uni-halle.de

Ufermann-Wallmeier, D.

Einfluss der Rezepturparameter auf wesentliche Eigenschaften eines hochfließfähigen alkalisch aktivierten Bindemittels

1. Einleitung

Ein wesentliches Auswahlkriterium für einen Baustoff ist seine Verarbeitbarkeit. Bei portlandzementgebundenen Bindemittels wird i.d.R. die Verarbeitbarkeit über leistungsstarke Fließmittel (FM) eingestellt. Die oftmals schlechte Verarbeitbarkeit eines alkalisch aktivierten Bindemittels (AAB) wird durch die Zugabe von Wasser kompensiert, welches zu einer „Verdünnung“ der Aktivatorlösung führt und über die Zeit verdunstet. Die Folge ist eine reduzierte Binderwirkung und zunehmende Porosität bei sinkenden Festigkeiten des Baustoffs [2, 4]. Aus den nachteiligen Einflüssen des Einstellwassers und den nicht vorhandenen Additiven [3] zur Einstellung der Verarbeitbarkeit leitet sich die Notwendigkeit ab, andere Möglichkeiten zu finden, die zu einer verbesserten Verarbeitbarkeit von alkalisch aktivierten Bindemitteln bzw. AA-Betonen führen, um diese für mehr Anwendungsgebiete attraktiver zu machen.
Zu diesem Zweck wurden entsprechend frei wählbare „Rezepturparameter“ definiert und überprüft. Das Untersuchungsziel besteht darin, ein hochfließfähiges alkalisch aktiviertes Bindemittel mit praxisrelevanten Frisch- und Festleimeigenschaften zu entwickeln. Als Bindemittel dienen Mischungen aus Steinkohlenflugasche (SFA) und Metakaolin (MK), welche in diesem Versuchsprogramm durch nicht ätzende Kalium-Wasserglaslösungen angeregt werden.

2. Stoffliche Einordnung von alkalisch aktivierten Bindemitteln

Alkalisch aktivierte Bindemittel enthalten keinen Klinker. Jeder geeignete Ausgangstoff enthält eine amorphe, reaktive Komponente. Die alkalische Anregung dieser Pulver erfolgt oftmals über stark ätzende Natron- oder Kalilauge bzw. deren Wasserglaslösungen mit dem Ziel eines hohen pH-Wertes der Aktivatorlösung, um das Pulver besser zu lösen und den Reaktionsprozess zu beschleunigen. Wasserglaslösungen (Systeme SiO_2-M_2O-H_2O) werden als mehrkomponentige Aktivatorlösungen eingesetzt, um bestimmte Molverhältnisse in den Reaktionsmischungen einzustellen und somit die gewünschte Raumstruktur zu erreichen [6].
Im Gegensatz zu hydraulischen Bindemitteln ist Wasser für den Erhärtungsprozess des alkalisch aktivierten Bindemittels als reaktive Komponente nicht notwendig [1, 2]. Es wird chemisch nicht gebunden, sondern dient lediglich als intermediäres Lösemittel. Abhängig vom Ausgangspulver entstehen bei weitgehend CaO-freien Rohstoffen kristalline Alkali-Silicatstrukturen bzw. alumosilicatische Netzwerke (Geopolymere) bis hin zu rein silicatischen Netzwerken (Wasserglasbindern). Bei CaO-reichen Pulvern würden vergleichbar mit Portlandzementen hauptsächlich CS(A)H-Phasen dominieren, welche als Alkali-Schlackebinder bezeichnet werden.

3. Rezepturentwicklung und Aspekte der Leimpräparation

Als reaktiver, pulverförmiger Ausgangsstoff wurde ein Gemisch aus Steinkohlenflugasche (SFA) und Metakaolin (MK) verwendet (siehe Tab. 1). Zur Aktivierung wurde als Stammlösung ein handelsübliches Kaliumwasserglas und zur Einstellung niedrigerer Wasserglasmodule (SiO_2/K_2O-Verhältnis) 50 %-ige Kaliumhydroxidlösung (KOH) zugegeben (siehe Tab. 2).

Tab. 1: Chemische Kennzahlen der pulverförmigen Ausgangsstoffe

	Einheit	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
Steinkohlenflugasche (SFA)	*[M.-%]*	54,2	26,9	6,6	1,1	3,6	1,1	0,86	2,3
Metakaolin (MK I)	*[M.-%]*	68	27	2,4	1,4	0,8	0,1	0,1	0,2

Tab. 2: Zusammensetzung und Kennzahlen der beiden Teillösungen des Aktivators

	Einheit	WG-Stammlösung 42,5°/43° Bè	50%-ige KOH-Lösung
SiO_2	*[M.-%]*	26,9	-
K_2O	*[M.-%]*	14,4	42
H_2O	*[M.-%]*	58,7	58
Wasserglasmodul (WGM)	[-]	2,92	-
Wasserglasgehalt (WGG)	[-]	0,70	-
pH-Wert	[-]	12	>14
ρ	[g/cm³]	1,42	1,51

Als Alternative zur Steigerung der Fließfähigkeit von alkalisch aktivierten Bindemitteln über eine Zugabe von Wasser [7, 8, 9], wird ein selbst entwickeltes Verfahren zur Einstellung der Leimrezepturen verwendet, um auf die Zugabe von „Extra“-wasser bzw. „Einstellwasser“ verzichten zu können. Wasser wird lediglich über die Wasserglaslösung eingeführt. Anhand von Bild 1 sollen die komplexen Zusammenhänge zwischen den einzelnen Reaktionspartnern verdeutlicht und spezifische Rückschlüsse auf die Einflüsse der einzelnen Parameter auf die Leimeigenschaften ermöglicht werden.

Bindemittelkomponenten
Pulver (P)
Steinkohlenflugasche (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO)
Metakaolin (SiO_2, Al_2O_3)
Aktivatorlösung (AL)
WG-Stammlösung WGM 2,92 (SiO_2, K_2O, H_2O)
KOH-Lösung 50 %-ig (K_2O, H_2O)
SiO_2
K_2O
H_2O
Massenverhältnis SFA/MK
Volumetrisches V_{AL}/V_p Verhältnis
Molarer WGM SiO_2/K_2O
WG-Gehalt: $(mSiO_2+mK_2O)/mH_2O$
Pulverparameter
Verknüpfungsparameter Pulver/Aktivator
Aktivatorparamter
Variable Rezepturparameter des Bindemittels

Bild 1: Komponenten des ABB und gewählte Rezepturparameter zur Einstellung bzw. Ableitung der gewünschten Frisch- und Festleimeigenschaften

Die Aktivatorlösung besteht aus den Komponenten SiO_2, K_2O und H_2O und hat die zwei unabhängigen Parameter: Wasserglasmodul (WGM) und Wasserglasgehalt (WGG). Das Verhältnis V_{AL}/V_P verknüpft das Volumen der Aktivatorlösung (AL) mit dem des

Pulvers (P) einer SFA/MK-Mischung. Das Volumenverhältnis wird gegenüber einem Massenverhältnis gewählt, um Aspekte der Benetzung berücksichtigen zu können.
Die Zielsetzung der guten Verarbeitbarkeit des Bindemittels erfolgt durch die Anpassung der zugegebenen Menge Aktivatorlösung, für die bereits der gewünschte Wasserglasmodul eingestellt ist. Das Verhältnis von Aktivatorlösung zu Pulverstoff wird über das Volumen der Aktivatorlösung und dem eingesetzten Pulvervolumen als V_{AL}/V_P-Verhältnis erfasst. Bei dieser Vorgehensweise bleibt neben dem Wasserglasmodul und dem Wasserglasgehalt auch der pH-Wert der Aktivatorlösung konstant.
Das Mischen der Leime erfolgte in einem Eirich-Intensivmischer der über einen höheren Mischenergieeintrag als konventionelle Mischtechnik verfügt. Zuerst wurden die Trockenstoffe und die vorbereitete Aktivatorlösung – ohne Trockenmischphase – in das Mischgefäß eingefüllt und mit einer Werkzeuggeschwindigkeit von 1000 U/min zwei Minuten lang gemischt. Anschließend wurde das Mischgut zur weiteren Untersuchung entnommen.

4. Ergebnisse der experimentellen Leimuntersuchungen

Im Folgenden werden wesentliche Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen im Leimmaßstab für ein Massenverhältnis SFA/MK (Pulverparameter) von 70/30 und einem Wasserglasmodul-Bereich zwischen 1,8 (pH-Wert 13,8) und 2,2 (pH-Wert 13,0) vorgestellt. Die Wasserglaskonzentration wurde mit 0,72 ± 0,01 konstant gehalten.

4.1 Bestimmung des Flüssigkeitsanspruchs in Abhängigkeit des Wasserglasmoduls

In Anlehnung an das Verfahren nach OKAMURA zur Bestimmung des Wasseranspruchs von Bindemitteln für selbstverdichtende Betone, welches in [13] näher beschrieben wird, wurden die Flüssigkeitsansprüche (Bild 2) als γ_P-Werte anhand der Setzfließmaße des Leimes als relative Ausbreitflächen Γ bestimmt. Der γ_P-Wert kennzeichnet das volumetrische Flüssigkeit/Feststoff-Verhältnis bei dem die Fließgrenze des Leimes erreicht wird. Je größer das Verhältnis, umso mehr Flüssigkeit ist notwendig um die Fließgrenze zu erreichen.

Bild 2: Grafische Ermittlung der γ_p-Werte mit WGM von 1,8 bis 2,2 für die Rezeptur SFA/MK I 70/30

Die grafisch ermittelten γ_p-Werte liegen mit zunehmendem Wasserglasmodul in einem relativ engen Bereich von $0,57 < \gamma_p < 0,63$. Aus der Steigung der Regressionsgraden kann abgleitet werden, dass je flacher die Geraden verlaufen, desto empfindlicher reagiert das Setzfließmaß der Leime auf Schwankungen des V_{AL}/V_p-Verhältnisses. Höhere Wasserglasmodule wirken sich somit vorteilhaft auf die „Robustheit“ des späteren Betons gegenüber Dosierungsschwankungen aus. Die mit steigendem Wasserglasmodul zunehmende Viskosität der Aktivatorlösung [10] wirkt sich einerseits vorteilhaft auf die Sedimentationsstabilität und andererseits nachteilig auf das Entlüftungsverhalten des späteren Betons aus. Wird für die Bestimmung des Flüssigkeitsanspruches lediglich Zugabewasser verwendet, steigt der Flüssigkeitsanspruch des Pulvers, mit einem γ_P-Wert von 0,97, merklich an.

4.2 Einfluss des Wasserglasmoduls der Aktivatorlösung und des V_{AL}/V_p-Verhältnisses der Leimmischungen

Zur Überprüfung der Einflüsse des Wasserglasmoduls und des V_{AL}/V_P-Verhältnisses auf wichtige Leimeigenschaften wurden die Setzfließmaße (sfm) mittels Hägermanntrichter und das Erstarrungsverhalten (t_A, t_E) nach Vicat ermittelt. Die Trockenschwindmaße (ε) und Druckfestigkeiten (f_D) wurden an Prismen (40*40*160 cm³) ermittelt. Die Lagerung der Probekörper erfolgte an Raumauft.
In Bild 3 sind die ermittelten Setzfließmaße bzw. Erstarrungszeiten der Rezepturen SFA/MK I (70/30) für ausgewählte Wasserglasmodule von 1,9 bis 2,1 mit V_{AL}/V_p-Verhältnissen von 0,66 bis 0,72 dargestellt. Änderungen des Wasserglasmoduls haben größere Auswirkungen auf das Setzfließmaß und das Erstarrungsverhalten als die eingestellten V_{AL}/V_P-Verhältnisse. Eine Steigerung des Wasserglasmoduls verringert deutlich das Setzfließmaß und verzögert merklich das Erstarren. Mit höherem V_{AL}/V_P-Verhältnis nimmt das Setzfließmaß zu, wobei die Erstarrungszeiten geringfügig verzögert werden.
Die zugehörigen End-Trockenschwindmaße (ε_{84d}) und die 5d- bzw. 90d-Druckfestigkeiten sind in Bild 4 dargestellt.

Bild 3: Setzfließmaße und Erstarrungszeiten für die WGM 1,9, 2,0, 2,1 mit V_{AL}/V_p-Verhältnissen von 0,66, 0,70, 0,72 und konstantem WGG (0,72).

Bild 4: 84d-Trockenschwindmaße und 5d- bzw. 90d-Druckfestigkeiten zu Bild 3

Die 5d-Druckfestigkeiten und die 84d-Trockenschwindmaße nehmen mit steigendem Wasserglasmodul deutlich ab bzw. zu. Ab einem Wasserglasmodul von >2,0 ist eine sprunghafte Veränderung feststellbar. Die ermittelten Trockenrohdichten der Leime liegen nach 84 Tagen in einem Bereich von 1,77 ± 0,01 kg/dm³. Die 90d-Druckfestigkeiten erreichen mit leichter Abhängigkeit vom V_{AL}/V_P-Verhältnis ein ähnlich hohes Niveau von 50 ± 5 N/mm².
Die tendenziell gleichen Verläufe der 5d-Druckfestigkeit und des Trockenschwindmaßes lassen vermuten, dass diese durch die gleiche „Einflussgröße“ gesteuert werden. Bei der Festigkeitsentwicklung über die Zeit ist festzustellen, dass die Proben mit den geringsten Frühfestigkeiten und dem größten Trockenschwindmaß, die größten Festigkeitssteigerungen über die Zeit erreichen, d.h. ist der Endzustand der Festigkeiten nach 90 Tagen vergleichbar.

4.3 Einfluss des Wasserglasgehaltes der Aktivatorlösung bei vorgegebenen Volumenverhältnissen von Aktivatorlösung zu Pulver (V_{AL}/V_P)

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass der Wasserglasmodul gegenüber dem V_{AL}/V_p-Verhältnis bei annähernd konstantem Wasserglasgehalt den stärkeren Einfluss auf die Leimeigenschaften hat. Ziel dieses Kapitels ist es, neben den bisher untersuchten Rezepturparametern Wasserglasmoduls und V_{AL}/V_p-Verhältnis den Wasserglasgehalt als zweiten Parameter der Aktivatorlösung und dessen Einfluss auf das Setzfließmaß, Erstarrungsverhalten, Trockenschwindmaß und Druckfestigkeit zu bestimmen.
Ausgehend von einem V_{AL}/V_p-Verhältnis von 0,64 werden V_{AL}/V_p-Verhältnisse bis 0,76 eingestellt und jeweils der Wasserglasgehalt von unterschiedlichen „Startwerten“ auf 0,72 gesteigert. Die an allen Aktivatorlösungen bestimmten pH-Werte liegen unabhängig vom Wasserglasgehalt in einem hohen alkalischen Bereich bei 13,25 ± 0,05. In Bild 5 sind die Setzfließmaße und Erstarrungszeiten der Prüfreihen dargestellt.

Bild 5: Setzfließmaß und Erstarrungsverhalten der Rezeptur SFA/MK I (70/30) mit einem WGM von 2,0 mit V_{AL}/V_p-Verhältnissen von 0,64, 0,69, 0,76 und WGG zwischen 0,57 und 0,72.

Bild 6: 84d-Trockenschwindmaße und 5d- bzw. 90d-Druckfestigkeiten zu Bild 5

Bei der Erhöhung des Wasserglasgehaltes wird das Setzfließmaß nur bei dem kleinsten eingestellten V_{AL}/V_p-Verhältnis von dem Wasserglasgehalt beeinflusst. Dabei ist zu bedenken, dass der Wasserglasgehaltes nur geringfügig gesteigert wird (weniger als 1

% Substitution von H_2O gegen SiO_2 und K_2O), was für eine baupraktische Leimherstellung als außerordentlich kritisch im Hinblick auf reproduzierbares Fließverhalten zu bewerten ist. Im Falle der höheren V_{AL}/V_P-Verhältnisse (>0,64) hat der Wasserglasgehalt keinen Einfluss mehr auf das Setzfließmaß. Ein steigender Wasserglasgehalt verzögert wohl das Erstarren der Leime bei allen drei V_{AL}/V_p-Verhältnissen, fördert jedoch die Frühfestigkeit wie in Bild 6 dargestellt.
Weiterhin ist in Bild 6 zu sehen, dass bei V_{AL}/V_P-Verhältnissen ≤ 0,69 die Erhöhung des Wasserglasgehaltes keinen Einfluss auf die End-Trockenschwindmaße hat und sich Werte um -4,5 mm/m einstellen. Ebenso sind konstante Endfestigkeiten um 57 N/mm² festzustellen. Im Gegensatz dazu führt bei einem V_{AL}/V_P-Verhältnis von 0,76 die Erhöhung des Wasserglasgehalt nur zu geringen Festigkeiten ($f_{D,90d}$ ≤ 37 N/mm²). Die parallel ermittelten Leimdichten liegen bei 1,74 ± 0,3 kg/dm³, wobei tendenziell die Dichte mit kleinerem Wasserglasgehalt abnimmt.

4.4 Eingrenzen eines Arbeitsbereiches gebrauchstauglicher Leime

Über die definierten Rezepturparameter und der Zielsetzung eines hochfließfähigen Bindemittels kann ein Arbeitsbereich für das untersuchte Bindemittel SFA/MK (70/30) abgegrenzt werden. Der dargestellte Arbeitsbereich in Bild 7 zeigt, dass bei moderaten Wasserglasmodulen zwischen 1,6 und 2,0 für eine Mischung aus SFA/MK (70/30) gebrauchstaugliche Druckfestigkeiten und hohe Setzfließmaße zwischen 260 und 300 mm erreicht werden können. Den größten Einfluss auf die Frisch- und Festleimeigenschaften hat der Wasserglasmodul. Zu niedrige Wasserglasmodule von kleiner 1,6 stellen erhöhte Anforderungen an die Arbeitssicherheit und sind deshalb nur eingeschränkt brauchbar. Geringfügige Schwankungen des V_{AL}/V_P-Verhältnisses wirken sich bei niedrigen Wasserglasmodulen sehr deutlich auf das Setzfließmaß aus. Je größer der Wasserglasmodul gewählt wird, umso größer ist der Anteil eines sich bildenden vorzugsweise (rein)-silicatischen Netzwerkes. Die zunehmende „Wasserglasbindung“ behindert den Verdunstungsprozess des Wassers aus dem Baustoff, woraus ein verzögertes Erstarren und geringere Festigkeiten resultieren.

Bild 7: Arbeitsbereich für eine Rezeptur SFA/MK (70/30)

Bei niedrigen Wasserglasmodulen von 1,6 oder 1,7 (hohe pH-Werte um 14,0) findet ein stärkerer Löseprozess und eine Polykondensation unter zunehmender Ausbildung eines alumosilicatischen Netzwerkes statt, welches zu einem deutlich früheren Erstarren, geringeren Trockenschwindmaßen und höheren Festigkeiten des Baustoffs führt. Auf der anderen Seite wirken sich geringfügige Schwankungen des V_{AL}/V_P-Verhältnisses

deutlicher auf das Setzfließmaß aus. Wasserglasgehalte von kleiner 0,72 führen zu einem beschleunigten Erstarren, stärkeren Trockenschwindmaßen und niedrigeren Festigkeiten.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse kann gezeigt werden, dass sich hochfließfähige alkalisch aktivierte Bindemittel (Leime) mit hohen Steinkohlenflugascheanteilen von 70 M.-% durch Anregung von Kalium-Wasserglas-Lösungen mit moderaten Wasserglasmodulen von 1,6 bis 2,0 herstellen lassen, welche üblichen baupraktischen Ansprüchen genügen (Verarbeitbarkeit, Erstarren, Trocknungsschwinden, Festigkeiten).
Die hohe Komplexität alkalisch aktivierter Systeme ist u.a. der Verwendung von Wasserglaslösungen geschuldet, welche gegenüber dem Zugabewasser bei der Herstellung von Portlandzement-Betonen aufgrund ihrer mehrkomponentigen Zusammensetzung (SiO_2-M_2O-H_2O) eine größere Reaktionsvielfalt besitzen. Einheitliche und vergleichbare Kennzahlen für die alkalische Aktivierung von pulverförmigen Ausgangsstoffen könnten, wie die hier herausgestellten „Rezepturparameter“, die Möglichkeit eröffnen, unterschiedliche Forschungsergebnisse besser vergleichen und für den Anwender verständlicher und einsetzbarer zu machen. Ferner wären standardisierte Herstellungs- und Prüfmethoden zu entwickeln, um die Leistungsfähigkeit der pulverförmigen Ausgangsstoffe und Aktivatorlösungen bzw. deren Mischungen besser klassifizieren zu können (in Analogie zur Prüfung und Einstufung von Portlandzementen in Festigkeitsklassen). Oftmals werden zur Herstellung alkalisch aktivierter Systeme aufgrund von kommerziellen und umweltrelevanten Aspekten Sekundärrohstoffe eingesetzt, welche i.d.R. größeren Schwankungen unterliegen und nicht wie Portlandzemente zielgerichtet hergestellt werden.
Die Verwendung von Wasserglaslösungen anstelle von Zugabewasser führt zu einer deutlichen Verbesserung der Verarbeitbarkeit des alkalisch aktivierten Bindemittels, welche es erlaubt hoch fließfähige Systeme herzustellen. Bei Verzicht auf Zugabewasser wird der Wasserglasgehalt konstant gehalten, wodurch die nachteiligen Auswirkungen auf die Feststoffeigenschaften bei einer Steigerung des V_{AL}/V_P-Verhältnisses eingeschränkt werden. Die Verwendung von Zugabewasser führt aufgrund der Verdünnung der Aktivatorlösung zu nachteiligen Feststoffeigenschaften. Weitere Möglichkeiten zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit in Verbindung mit einem reduzierten „Flüssigkeitsbedarf“ der AAB könnte diese für weitere Anwendungsbereiche attraktiver werden lassen.
In jüngsten Veröffentlichungen werden bei Mischungen aus Steinkohlenflugasche und Metakaolin bevorzugt hochkonzentrierte Natriumsilicat-Lösungen mit Wasserglasmodulen deutlich unter 1,6 eingesetzt, um bei Steinkohlenflugascheanteilen von 30 bis 70 M.-% Druckfestigkeiten von 40 bis 50 N/mm² zu erreichen [11, 12], wodurch noch einmal die Erfordernis zur verstärkten Beachtung des Arbeitsschutzes bei zukünftigen baustofflichen Entwicklungen auf Basis der alkalischen Aktivierung unterstrichen wird.
Weitere Ergebnisse der Forschungsarbeit, welche beispielsweise den Einfluss der Mischtechnik und Versuche im Betonmaßstab beschreiben, können der zugehörigen Dissertation [14] entnommen werden.

[1] PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (EDS.). (2009): Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications. Cambridge, UK: Woodhead. S. 50-71.

[2] TOPARK-NGARM, P.; SATA, V.; CHINDAPRASIRT, P. ET AL (2012): Admixtures on high calcium geopolymer concrete cured at room temperature. In: Conference proceedings 4th KKU International Engineering Conference 2012, Thailand. S. 14-17.

[3] PALACIOS, M.; PUERTAS, F.; BOWEN, P.; HOUST, Y. F. (2009): Effect of PCs superplasticizers on the rheological properties and hydration process of slag-blended cement pastes. In: Journal of Materials Science, Jg. 44, Nr, 10, S. 2714-2723.

[4] ZUHUA, Z.; XIAO, Y.; HUAJUN, Z.; YUE, C. (2009): Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer. In: Applied Clay Science, Jg. 43, Nr. 2, S. 218-223.

[6] PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. (2008): Alkali-activated binders: A review. Part 2: About materials and binders manufacture. In: Construction and Building Materials, Jg. 22, Nr. 7, S. 1315-1322.

[7] BHIKSHMA, V.; REDDYB, M. K.; RAOA, T. S. (2012): An experimental investigation on properties of geopolymer concrete (no cement concrete). In: Asian Journal of Civil Engineering (Building and Housing). Jg. 13, Nr.6, S. 841-853.

[8] HARDJITO, D.; WALLAH, S. E.; SUMAJOUW, D. M. J.; RANGAN, B. V. (2005): Effect of mixing time and rest period on the engineering of fly ash-based geopolymer concrete. In: Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions: Proceedings of the World Congress Geopolymer 2005. Geopolymer Institute. S. 145.

[9] LASKAR, A. I.; BHATTACHARJEE, R. (2012): Effect of plasticizer and superplasticizer on workability of fly ash based geopolymer concrete. In: Proceedings of International Conference on Advances in Architecture and Civil Engineering (AARCV 2012). Jg. 21, S. 974.

[10] GETTWERT, G. (1997): Alkalisilikat-Bindemittel in Dispersions-Silikatbeschichtungen. In: ConChem-Journal, Jg. 5, Nr. 2, S 47-62.

[11] VARGAS DE, A.; GUTIERRENZ DE, R.; CASTRO-GOMES, J. (2014): Study of geopolymeric binders of fly ash/metakaolin mixtures cured at room temperature. In: Key Engineering Materials, Jg. 600, S.. 338-344.

[12] ZHANG, Z.; WANG, H.; ZHU, Y.; REID, A. PROVIS, J.; BULLEN, F.(2014): Using fly ash to partially substitute metakaolin in geopolymer synthesis In: Applied Clay Science, Jg. 88-89, S. 194-201.

[13] DAfStb-Richtlinie: Selbstverdichtender Beton, (SVB-Richtlinie), Beuth 2003.

[14] UFERMANN-WALLMEIER, D. (2017): Alkalische Aktivierung von Steinkohlenflugasche-Metakaolin-Mischungen durch Kalium-Wasserglaslösungen für hochfließfähigen Beton. Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen.

Verfasser:
Dr.-Ing. Daniel Ufermann-Wallmeier, M. Sc.
44627 Herne
E-Mail: dufermann@aol.com

Sanytsky, M.; Kropyvnytska, T.; Geviuk I.

Design of Multimodal Quaternary Portland-Composite Cements with High Early Strength

1. Introduction

The basic principles of the sustainable development strategy in the cement industry according to the road map sector of cement and concrete in low-emission economy of EU by 2050 is to provide application of energy saving technologies as well as reduction of CO_2 emissions. To a large extent, this is achieved by partial replacement of Portland cement clinker by one or more supplementary cementitious materials (SCMs) to the production of blended cements with lower clinker-factor [1, 2]. Market evolution of cements in the EU testifies to the growth of production of Portland cements type CEM II/B. But the use of SCMs is limited due to their generally slower reaction compared to neat cement which also leads to lower strength development, especially in the early stage of the hydration up to 7 days. At the same time, manufacturers of reinforced concrete structures prefer Portland cement with high early strength. Therefore, the technology of building production requires a new approach to the creation of a cementitious matrix with a reduced clinker factor, which is based on the most complete use of the binding properties of Portland cement clinker and SCMs in order to provide accelerated concrete hardening and improve the performance of building structures. A rational solution to this problem is the technologically optimized Portland cements with several main constituents. The strategy of obtaining such cements suggests that the combination of the main components of different genesis to a greater extent provides a reduction in CO_2 emissions and the conservation of material resources, as well as optimization of properties (workability, standard and early strength, durability, cost, environmental impact) [3-6].
Implementation of the principles of sustainable development for the rational use of material and energy resources with a decrease in the negative impact on the environment in construction is largely ensured by developing a approach based on the principles of constructing multimodal multicomposite cements [7, 8] characterized by high early strength due to the synergistic combination of supplementary cementitious materials of different genesis and optimization of their granulometric composition.
An important problem in the cement production process is to establish suitable combinations of the clinker with materials of performance comparable to that of Portland cement. Most cement plants use granulated blast furnace slag and fly ash as mineral additives and limestone as micro-filler. The choice of the cement replacement materials usually takes into consideration that the components used should be able to compensate the weak effects of the individual ingredients in the ternary and quaternary systems. The actual content of blast-furnace slag, fly ash or limestone does not exert significant influence on the development of compressive strength up to 28 days. To account for this it is necessary to study the reactivity of SCMs in detail in order to develop directions to enhance the reactivity and thereby the strength development of SCMs-containing systems [9, 10].
Natural pozzolanic material is zeolite tuff. The use of natural zeolite, as a partial replacement for cement, can lead to economic benefits and may improve the durability.

Moreover, zeolitic tuff is softer material than Portland cement clinker. It increases the fineness of the ground material and reduces the grinding time. However zeolitic tuffs need more water to produce paste of the same consistency [11].
The advantage of using composite cements is that they can be designed for a specific application. By varying proportions of the blend, attributes such as increased sulfate resistance, ASR mitigation or strength gain can be attained. Composite cements allow producers with limited storage capacity the ability to capitalize on the numerous advantages associated with the use of SCMs [12, 13].
In this article, some principles governing the design of rapid hardening multimodal quaternary Portland composite cements containing blast-furnace slag, natural zeolite and limestone powder are presented.

2. Materials and methods

Ordinary Portland cement CEM I 42.5R JSC "Ivano-Frankivsk Cement" composed of C_3S: 62.42, C_2S: 13.62, C_3A: 7.06, C_4AF: 12.32, wt. %, was used in the investigation. Limestone powder with 95 wt. % $CaCO_3$ was used as microfiller. Grain granulated blast furnace slag (GGBFS) consisting of 92-96 wt. % $CaO + SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ and zeolitic tuff with 70-73 wt. % SiO_2 provided from Sokyrnytsky quarry were used as mineral additives. Portland-composite cements were obtained by mixing of CEM I 42.5R, GGBFS, zeolitic tuff and limestone powder.
The hydration process of the cementitious systems was studied by means of X-ray diffractometry, electron microscopy, thermal methods of analysis and others. The grain size of particles was measured by laser granulometer Mastersizer 3000.
The compressive strength data of the multi-component cements was determined on 40x40x160 mm mortar prisms with water/cement ratio of 0.50 according to EN 196-1. Determination the workability of fresh cement mortars (consistence by flow table) was carried according to EN 1015-3.

3. Results and discussion

For the development of composite Portland cements with high early strength, a complex assessment of mineral components dispersion has been carried out, based on the determination of the specific surface area, granulometric composition of the particles and the distribution of their interphase surface.
As seen from Table 1, the volume average diameter D[4;3] for the CEM I 42.5 R corresponds to 24.8 μm, and for the SCMs it changes from 28.6 to 71.9 μm. The maximum average diameter D[3;2] for the distribution of the surface area for the CEM I 42.5 R is 5.21 μm, and for the SCMs - from 4.62 to 6.55 μm. It should be noted that the ultra-fine zeolite (UFZ) and limestone powder are characterized by a bimodal particles size distribution in volume. For zeolite the amount of fine fraction in the range 0.3 ... 10.0 μm is 39 vol. % and for fine fraction (0.9 ... 10.0 μm) of limestone - 32 vol. % while the effect on the specific surface of the coarse fraction is negligible. For CEM I 42.5 R and GGBFS ultrafine fractions of 0.15 ... 1.0 μm and 0.3 ... 1.0 μm containing 5.85 and 2.91 vol. % are observed.

Table 1: Particle size distribution of Portland cement and mineral additives

Material	SSA, m^2/kg	Ø<5 µm, %	Ø <10 µm, %	Ø <20 µm, %	<60 µm, %	D[3;2] µm	D[4;3] µm	$D_v(10)$ µm	$D_v(50)$ µm	$D_v(90)$ µm
CEM I 42.5R	336	21.86	37.46	60.41	97.52	5.21	24.8	2.76	18.1	56.5
GGBFS	400	22.96	40.86	56.91	85.78	6.55	30.7	2.62	16.2	81.3
UFZ	1200	23.47	38.75	58.76	87.92	5.22	28.6	1.93	15.6	66.6
Limestone powder	1020	22.17	32.23	41.30	60.10	4.62	71.9	1.81	38.5	180.0

The degree of additional interfacial active surface of CEM I and SCMs could be obtained by the determination of the ratio specific surface particles to their volume (surface activity coefficient K_{sa}). With the decrease of the particles size, their "excess surface energy" significantly increases. To assess the contribution of individual particles to total specific surface area, it was calculated particle distribution by surface and suggested an incremental coefficient of surface activity (K_{isa}), which is determined by multiplying the surface activity coefficient by the incremental volume of each fraction of the material [14]. As seen in Fig. 1, there is a bimodal particle distribution on the specific surface for CEM I and GGBFS, whereas for a zeolite and limestone the influence of a fine fraction on a specific surface is much higher. Therefore, for a zeolite tuff and limestone the monomodal distribution of particles by the specific surface area is manifested to a greater extent.

Fig. 1: The particle surface distribution of CEM I 42.5 (a), GGBFS (b), zeolitic tuff (c) and limestone powder (d)

The content of the ultrafine fraction up to 1 μm for CEM I is only 5.85%, the maximum surface activity coefficient (K_{isa} = 4.5 μm^{-1}·vol.%) correspond for particles of 0.32 μm size; for GGBFS the content of a fine fraction (Ø≤1.5 μm) is only 4.65%, while the maximum K_{isa} = 5.1 μm^{-1}·vol.% corresponds to particles of 0.9 μm. Ultra-fine zeolite is characterized by a maximum K_{isa} = 5.32 μm^{-1}·vol.% with particles of 1.5 μm in size; for a fraction of 5...10 μm this coefficient is reduced by 2...3 times and with a further increase of the particles size this coefficient decreases by an order of value, despite the fact that the volume average diameter D[4;3] for zeolite is 28.6 μm. For a limestone, the maximum K_{isa} = 5.93 μm^{-1}·vol.% is achieved at 2 μm, the volume average diameter D[4;3] = 71.9 μm, the coarse fraction (Ø≥10 μm) is 65 %, and the value K_{isa} =0,8 μm^{-1}·vol.%, that's, the contribution of this fraction to the specific surface area does not exceed 7%. Consequently, it is the fine fractions of less than 5 μm and with a content of 22 ... 25 vol.% make a major contribution to the development of the specific surface area of the cementing system and determine the processes of early structure formation and the kinetics of obtaining early strength of composite cements.

The results of investigations of the pozzolan activity of supplementary cementitious materials (GGBFS, zeolite, fly ash) by the absorption of $Ca(OH)_2$ show (Fig. 2) that after 28 days the highest activity is observed (187 mg/g) for ultrafine zeolite (UFZ) with a grain size of up to 50 μm (S = 1200 m^2/kg) that exceeds the indicator for fine zeolite (FZ) with a grain size of up to 115 μm (SSA = 600 m^2/kg) by 1.5 times, respectively, for GGBFS (S = 400 m^2/kg) and fly ash FA (SSA = 330 m^2/kg), the absorption of $Ca(OH)_2$ decreases by 2.7 and 7.0 times. After 2 days absorption of $Ca(OH)_2$ for ultrafine and fine zeolites and GGBFS is 28; 16 and 8 mg/g, respectively. Characteristically, for a fraction of GGBFS to 50 μm, the activity of absorbing $Ca(OH)_2$ at 28 mg/g is achieved only after 7 ... 8 days. This shows that precisely the thin fraction of zeolite plays the most important role in the processes of early structure formation. The coefficient of the pozzolan activity of ultrafine zeolite is 1.05 and was tested in accordance with EN 450-1: 2009. According to ASTM C593-06 the zeolite strength is the highest and is 5 MPa (R_c≥4.15 MPa), in the same time for fly ash - 4.6 MPa. The compressive strength of a motar based on ultra-fine zeolite exceeds the normative value by 3 times and is 7.6 MPa (R_c≥2.5 MPa). High indexes of zeolite pozzolan activity provide intensive binding of calcium hydroxide in hydrosilicates, hydrosulfoaluminates and calcium hydroaluminates.

Fig.2: The absorption kinetics of $Ca(OH)_2$ by supplementary cementitious materials

Water demand and bleeding of Portland cements determines by the type and amount of SCMs. So, the water demand for GGBFS and fly ash is respectively 19 and 27%, for limestone - 24%. At the same time, ultrafine zeolite is characterized by high water demand (55%). On the other hand, GGBFS, limestone and fly ash have a high bleeding (respectively 45.5, 36.5 and 39.0%). The lowest bleeding indicator (K_{vol} = 2.0…3.3%) is characterized by natural zeolite, thus the suspension with the addition of such zeolite is the most stable: the bleeding does not change after 2 h. Technological optimization due to the combination of mineral additives of GGBFS, zeolite and limestone with different surface energy helps to stabilize the mixture to segregation, which allows to control the processes of early structural formation and provides the necessary rheological and mechanical properties of Portland composite cements.
Thus, the reactivity of the SCMs should correspond to the high level of their “excess surface energy”. Fractions of SCMs with higher reactivity contribute more to the increasing of early strength compared with fractions of components of lower reactivity. The use of SCMs with a specific surface higher than cement leads to an increase in the surface area of the whole system with an appropriate increase in the volume of physically bound water in the mixture, which contributes to the improvement of its rheological properties and the sealing of a cement stone. Particles of nanostructural level with high level of excess surface energy even more significantly affect the synthesis of early strength of cementing systems.
The study of the influence of the ratio of the main components (GGBFS, zeolite and limestone) on the properties of Portland composite cements obtained by mixing 35 wt. % SCMs and 65 wt. % CEM I was carried out by the method of mathematical planning in accordance with the plan of a two-factor three-level experiment.The amount of the zeolitic tuff (X1) was used 0; 10; 20 wt. %, limestone powder (X2) - 0; 7.5; 15 wt. % (amount of GGBFS was changed within 35…0 wt. %). Isoparameter lines of influence of zeolitic tuff and limestone powder amount on the fresh mortar workability and early strength of quaternary Portland composite cements is shown on Fig. 3. As seen from these diagrams, the optimal balance between non-clinker constituents that realize the workability more than 190 mm flow and the maximum early compressive strength (R_{c2}=19.1 MPa) of quaternary Portland composite cement CEM II/B-M(S-P-L) is 17.5 wt. % GGBFS, 10.0 wt. % zeolitic tuff and 7.5 wt. % limestone powder. The standard strength of such Portland composite cement R_{c28} = 36.4 MPa.

a

b

Fig. 3: The isoparametric lines of the workability (a) and the 2-day compressive strength (b) of the quaternary Portland-composite cements CEM II/B-M

The different grindability of the several main constotuents can play a decisive role in the properties of Portland composite cements [15]. So, for GGBFS and clinker, the grindability coefficient, which expresses the growth of the specific surface during grinding, is respectively 10 ... 12 and 15 ... 20 $cm^2/(g·s)$, whereas for zeolite and limestone - respectively 55 ... 65 and 95 ... 110 $cm^2/(g·s)$. When composite cement is interground, the softer materials are concentrated in the fine fraction, and the clinker and GGBFS are in the coarse fraction. The addition of zeolitic tuff to Portland cement clinker with blast-granulated slag during the intergrinding process allows to improve the grindability by 12%. Adding limestone can increase the activity of Portland composite cements by optimizing their granulometric composition, providing a wider range of particle distribution by fractions and thereby reducing the volume of voids in a cement paste. The smallest particles of limestone can act as crystallization centers for the formation of primary products of hydration and thus increase the strength of Portland cement in the early stages of hardening.

Separate grinding allows each component to be ground to optimal surface area and granulometry to achieve the most effective cement standard and early strength. The Blaine specific surface area, in which the components have high reactivity - for clinker is 360-380 m^2/kg, GGBFS - 400-450 m^2/kg, zeolite - 900-1200 m^2/kg, limestone - 700-900 m^2/kg. As for the main constituents, the bimodal distribution of particles appears: by volume - for zeolite and limestone, and by the specific surface area - for fine grained clinker and GGBFS, so when they are mixed, a multimodal Portland composite cement CEM II/B-M(S-P-L) with SSA = 430 m^2/kg is obtained. This cement is characterized by increased early (R_{c2} = 29.8 MPa) and standard (R_{c28} = 44.9 MPa) strengths. Such multimodal quaternary Portland composite cement with high early strength and low heat hydration corresponds to the strength class 42.5. By the method of differential calorimetry it was found that for CEM II/B-M 42.5 R the heat of hydration in 24 hours (185.7 J/g) is reduced by 1.8 times compared to CEM I 42.5 R.

On the diffractogram of multimodal Portland composite cement CEM II/B-M (Fig. 4, a) at 28 days the calcite lines at d/n = 0.303, 0.249 nm and crystalline hydrated phases calcium hydroxide at d/n = 0.490; 0.263 nm, ettringite at d/n = 0.973, 0.561 nm, hydrocarboaluminate at d/n = 0.76; 0.380 nm are fixed. The fine fraction of ultrafine zeolite intensively binds calcium hydroxide and after 28 days of hydration there is a decrease in the portlandite content in 2 times compared with the paste based on CEM I. In the early period of the structure formation of multimodal Portland composite cement, the intense formation of fine crystals of ettringite promotes sewing of grains in the non-cliner part, and with the age of hardening, the microstructure is sealed (Fig. 4, b), which is provided by the AF_m- and AF_t-phases in the mass of the gel-like phase of C-S-H. According to the thermogravimetric analysis, the calculated value of $Ca(OH)_2$ in a cement paste based on CEM II/B-M is 8.2 wt. %, which is 2 times less than in a paste based on CEM I .

2Θ

a b

Fig. 4: XRD spectra (a) and SEM images (b) of paste based on multimodal quaternary Portland-composite cement CEM II/B-M(S-P-L) after 28 days

The clinoptilolite due to an exchange capacity have ability to hydrolyze, and high intensity of this process caused the increaseg of the pH medium.The increased pH-value and the transition of Na^+ ions into solution create favourable conditions for the alkaline activation of GGBFS in the composition to the Portland composite cements [14]. However, such activation process of GGBFS takes place over a long period of time. The reactivity of blast-furnace slag and zeolites depends on the particle size as well as on the intrinsic reactivity of especially the amorphous phases. In this case the increase of the medium pH first of all leads to the activation of the ultra fine part of GGBS that contributes to the increase of early strength of multi-component cementitious system.

High value of zeolite pozzolan activity by absorption of CaO and $CaSO_4$ provide for the intensive binding of $Ca(OH)_2$ into hydrosilicides, hydrosulfoaluminates and calcium hydroaluminates. Therefore, the presence of ultrafine fraction of zeolite, which is characterized by high surface energy, contributes to the intensification of the processes of structure formation in the early period of hydration.

The processes of hydrolysis of the alite phase is activated, when adding limestone to the cement system together with GGBFS and zeolite. It should be noted that in the presence of $CaCO_3$ hexagonal calcium hydroaluminates are replaced by more stable hydrocarboaluminates $C_4A{\cdot}CO_2{\cdot}12H_2O$, because groups $[CO_3]^{2-}$ in their structure are packaged in parallel to layers $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ and stabilize them. At the same time, only a small amount of calcium carbonate (3-6 wt. %) can be linked to calcium hydrocarboaluminates, which plays an active structuring role by entering into the structure of hexagonal AF_m-phases [13]. In this case, the ultrafine limestone fraction stabilizes the products of hydration of tricalcium aluminate to form hexagonal hydrocarbaluminates $C_4A.CO_2{\cdot}12H_2O$. On the other hand, as a result of the effect of "small powders", a larger fraction of $CaCO_3$ particles acts as microfiller of multimodal composite cement. The surface of limestone provides excellent conditions for the nucleation and growth of C-S-H such that significantly more C-S-H nuclei are formed in presence of limestone compared to other SCMs, which causes a higher total volume of hydrates and lower porosity whereby higher compressive strength is reached.

This testifies that the mechanism of early strength increase of multimodal Portland composite cements is largely determined by the presence of nano- and ultrafine particles in the size of 0.1 ... 5.0 μm, which are characterized by high values of "exssess surface energy". In this case the combination of bimodal distribution of particles size leads to the

optimization of the package system, its initial density, the effects of synergistic enhancement of the hydraulic properties of the GGBFS in combination with zeolite, the early pozzolanic reaction of mineral additives with calcium hydroxide, which leads to the formation of additional hydration products in the non-cliner cement matrix.
Multimodal quaternary Portland-composite cements CEM II/B-M(S-P-L) 42.5 R with high early strength are characterized by high water retention (98,9 %), homogeneity and stability of cement mixture without any sedimentation (retention index K=15,2%). Non-clinker constituents GGBFS and zeolite tuff provide higher sulfate resistance into aggressive sulfate (K_{c90}=1,06) and magnesia (K_{c90}=1,02) environments.
The decrease of clinker factor up to 65% in CEM II/B-M(S-P-L) 42.5 R reduces the CO_2 discharge in the cement production process 1.46 times/1 ton cement, which determines ecological effects.

4. Conclusions

The production of multi-component cements with several main constituents is of particular importance for reducing CO_2 emissions in the cement industry.
Quaternary Portland composite cements type CEM II/B-M (clinker-factor up to 65%) containing simultaneously three SCMs of different genesis of hydraulic and pozzolanic action and microfillers allow a greater degree to uncover the potential of cementing systems based on Portland cement clinker to perform microstructure and phase compositions for the increasing their standard and early strength.
The design of multimodal quaternary Portland composite cements with a high early strength type CEM II/B-M 42.5 R-L achieved by separate grinding through a synergistic combination of the main constituents of high reactivity, such as blast furnace slag, zeolitic tuff and limestone powder, optimization of the their granulometric composition, taking into account the bimodal particle size distribution by volume and surface using the values of incremental coefficient of surface activity, that provides their technical, ecological and economic benefits.

References

[1] *The role of cement in the 2050 low carbon economy*, http://www.cembureau.eu

[2] Schneider, M.; Romer, M.; Tschudin, M.; Bolio H. (2011): *Sustainable cement production—present and future*. Cement Concrete Research, 41, 7: P. 642-650

[3] Lindner S., Ludwig H.-M., Muller H., Wachtler H.-J. (2002): *Production and properties of CEM II/B-M Portland composite cements.* VDZ congress,. – P. 37-41

[4] Israel, D.; Boos, P.; Neumann T.; Wanzura F. (2013): *Production of CEM II/B cements with optimized properties.* Cement International. — № 1 – S. 55-60

[5] Lothenbach B.; Scrivener K.; Hooton R.D. (2011): *Supplementary cementitious materials.* Cem. Concr. Res. Vol . 41, 3, P. 217-229

[6] Giergiczny Z.; et al. (2011): *Synergic effect of non-clinker constituents in Portland composite cements.* In: XIII ICCC International congress on the chemistry of cement, Madrid. - P. 49

[7] Wolter, A.; Palm S. (2012): *Aktuelle entwicklungen von multikompositzementen und ihren hauptbestandteilen*, 18. ibausil, Weimar, Tagungsband 1, P. 0001-0011

[8] Sanytsky, M.; Kropyvnytska, T.; Rusyn, B.; Geviuk I. (2014): *Multimodal composite Portland cements, modified with ultrafine mineral additives.* Journal of Lviv Polytechnic National University. "Theory and practice of building" – № 781. – P. 158–162

[9] Schöler A.; Lothenbach, B.; Winnefeld, F.; Zajac, M. (2014): *Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder*. Cement Concrete Composites, 55, P. 374-382

[10] Muller, M.; Ludvig, H-M.; Ben Haha, M.; Zajac, M. *Optimization of multi-component cements containing cement clinker, slag, V-fly ash, limestone*. IBAUSIL 2015, Germany, 1: P. 449-456

[11] Janotka, I.; Krajci, L.; Dzivak, M. (2003): *Properties and utilization of zeolite-blended Portland cements. Clay and Clay Minerals*. Vol. 51. 6, P. 616-624

[12] Chladzynski, S.; Garbacik, A. (2008): *Cementy wieloskladnokowe w budownictwie*. SPC, Krakow,. – 125 s

[13] Sanytsky, M.; Sobol, Kh.; Markiv, T. (2010): *Modified composite cements.* – Lviv: Lviv Polytechnic Publishing House. - 132 p

[14] Sanytsky, M.; Kropyvnytska, T.; Kruts T., et al. (2018): *Design of rapid hardening quaternary zeolite-containing Portland-composite cements*, Key Engineering Materials. – Vol. 761. – P. 193-196

[15] Ludwig H.-M. (2012): *Future cements and their properties*. Cement International. Verlag Bau + Technik GmbH – N 4. – P. 81-89

Autors:

Prof. Dr.-Ing. habil. Myroslav Sanytsky msanytsky@ukr.net

Dr.-Ing. Tetiana Kropyvnytska tkropyvnytska@ukr.net
Lviv Polytechnic National University
S. Bandera Str., 12
79013 Lviv, Ukraine

PhD. Iryna Geviuk irynageviuk@ukr.net
JSC "IVANO-FRANKIVSKCEMENT"
Tysmenytsya district, v. Yamnytsya,
77422, Ivano-Frankivsk region, Ukraine

Highly fine-dispersed binders with a filler of a different nature for the injectable solidification of structurally unstable soil

S-A. Yu. Murtazaev, M. R. Nakhaev, I. Ya. Kharchenko

The work is devoted to the urgent problem of developing and implementing effective methods for increasing the load-carrying capacity of the foundations of buildings and structures by impregnating soils with Mikrodur®, a highly fine-dispersed binder (HFDB), turning it into a constructional element of the structure.

The article shows that an important factor in the effective injectable solidification of structurally unstable soils is the penetrability of a slurry characterized by viscosity and sedimentation indices, which allows to increase the anti-filtration properties of the strengthened massifs, resistance to hard exposure, hardening efficiency under negative temperature conditions and etc.

In the construction of buildings and structures, one of the most important technological aspects is the establishment of their bases. To ensure the safety of buildings and structures, the design of the foundation must be made on the basis of justified data from the study of the properties of the foundation soils, especially in cases where the soil stratum is composed of structurally unstable, low water-saturated and other types of problem soils [1].

As a rule, the bases formed by such soils can not be operated without a certain transformation, preliminary improvement of their properties, for which various methods of soil solidification are used, depending on the technology, chemical processes occurring in the soil during the injection of slurry and the nature of the changes in soil properties (fig. 1) [2-5].

As the experience of Russian and foreign scientists shows, the most effective method of preventing uneven foundation settlement and subsequent deformations of buildings and structures is the injection solidification of the soil base of buildings and structures, which provides an increase in their bearing capacity, water resistance, durability and strength [5-8,10,11].

The main factor of effective injection solidification of structurally unstable soils is the penetrating power of the mortar (slurry), characterized by viscosity and sedimentation indices [5, 7, 9].

The viscosity and stability (sedimentation) of the injection mortar (slurry) are directly dependent on its water-binding proportion (W/B), the method of preparation and the chemical additives used. With this in mind, the main parameters of the study were indices of viscosity, sedimentation and setting time of the injection mortar, regulated by W/B, time and intensity of mixing of the mortar, as well as plasticizing additives. It should be noted that the most important factor determining the mortar is W/B, which in many respects will depend on the composition of the composite binder.

Boring-mixing

Soil solidification method

Thermic

Physicochemical

Chemical and electrochemical

Fuel combustion in a drilled well

Electro-thermic method

Cement

Grouting

Argillization (clay grouting)

Chemical method

Electrochemical method

Cold

Hot

Silicatization

Tarring

Ammonation

Electro-silicatization

Electrolytic

Electrotreatment

Mono-bath (one component

Two-bath (two components)

Gaseous

Figure 1. - Existing methods of soil solidification

The main component of the complex fine-dispersed binder (CFDB) is Mikrodur® HFDB. The fine-dispersed local raw materials (Table 1) are considered to be the filler of the CFDB, which makes it possible to obtain a mortar with sufficient penetrating power to solidify and strengthen the soil.

It can be seen from Table 1 that the following materials are the closest to Mikrodur® HFDB in term of the ability to disperse: cement dust; carbonate flour obtained by grinding limestone and microsilica. However, it should be noted that with proper selection of the mortar composition, each of these materials could be used for CFDB.

To obtain such dispersity characteristics, some of the materials used were milled in a laboratory roller mill MLR-15 for a certain time: sands and volcanic ash - 30 minutes, and limestone - 40 minutes. Continuation of grinding, above the specified time, showed no better results.

Table 1. Properties of the materials used

№	Material used*	Dust density ρ, gr/cm^3	Specific surface area, S_{ssa}, cm^2/gr	Time of grinding, min
1	Cement dust - Chiri-Yurt, CR	3,1	12100	-
2	Limestone - Shatoi district, the CR	2,62	9200	40
3	Sand - Vedeno, CR	2,6	5250	30
4	Sand - Chervlenaya, CR	2,65	4950	30
5	Sand - Tolstoy-Yurt, the CR	2,55	5000	30
6	Volcanic ash - Nalchik	2,60	6800	30
7	Microsilica - Novokuznetsk	2,20	12150	-
8	Microsilica - Chelyabinsk	2,25	12400	-
9	Mikrodur® R-U-E-Plus	2,90	10600	-

*Symbol of used materials:

1 - Cement dust - CD; 2 - Limestone - carbonate flour, CF; 3 - Sand (Vedeno) - SV; 4 - Sand (Chervlennaya) - SC; 5 - Sand (Tolstoy-Yurt) - ST; 6 - Volcanic ash - VA; 7 - Microsilica (Novokuznetsk) - MSN; 8 - Microsilica (Chelyabinsk) - MSC; 9 - Mikrodur®R-U-E-Plus - MKD.

Thus, the viscosity of the solution based on the Mikrodur® HFDB at different W/B was determined. Viscosity was determined by the time it took for mortar to flow through the Marsh's Viscometer. On the basis of the data obtained (Table 2), a graph is built (Figure 2), which shows how the viscosity varies with time as a function of W/B. It should be noted that when W/B=4-8, the viscosity change of the mortar (slurry) is almost the same.

Table 2. Viscosity indices of a mortar based on Mikrodur®

Flow time of a mortar based on Mikrodur® at different W/B, s							
1	2	3	4	5	6	7	8
85	62	47	39	35	32	30	28

Figure 2. - W/B of the mortar impacting the flow time.

Since one of the reasons for the subsidence of loess soils is the ability of aggregates of particles of these soils to peptize during moistening, i.e. to the transition of solid colloidal layers into a liquid form, then such high values of W/B of the mortars for solidifying soils are highly undesirable. However, this problem is solved afterwards with the help of additives and fine-dispersed local raw materials used as a filler, viscosity and sedimentation indexes of which have also been determined (Table 3, Fig. 3). For finely dispersed local raw materials, the viscosity and sedimentation parameters were determined at W/B=4.

According to the sedimentation analysis of mortars on local raw materials, it can be seen that these materials in their own form have a large percentage of water-repellency (water-separation), with the exception of microsilica and cement dust. However, the viscosities of these materials indicate a high penetrating power, since the flow time of mortars through the Marsh's Viscometer at W/B=4 is ≤ 32 s for the proposed raw material based on Mikrodur® - 39 s. This suggests that due to such properties of mortars based on Mikrodur® and local raw materials, it is possible to regulate and adjust the compositions of injection mortars through their complex use.

Table 3. Indicators of viscosity and sedimentation of local raw materials

№	Material	Viscosity, s	Sedimentation in the course of time in minutes, %							
			15	30	45	60	75	90	120	150
1	CD	28	10,8	18,8	22,8	27,2	34,0	34,4	35,2	35,2
2	CF	29	17,4	24,6	32,8	37,4	43,0	45,4	46,4	46,4
3	S_V	30	32,4	45,2	52,8	55,8	57,4	59,6	60,4	61,8
4	S_C	29	61,2	70,6	70,4	72,0	72,4	73,2	73,2	73,2
5	S_T	30	42,0	57,2	59,6	61,6	63,2	64,4	64,4	64,4
6	VA	29	58,8	63,6	65,6	68,2	69,6	70,0	70,0	70,0
7	MSN	31	12,0	21,2	29,4	30,2	32,8	35,2	37,2	38,0
8	MSC	32	4,0	7,2	9,6	13,6	16,0	18,8	25,2	25,6

Figure 3. - Sedimentation analysis of local raw materials:
1-8 - materials of the studied raw materials, table 3

Thus, taking into account the obtained data, the compositions of mortars based on the CFDB (Mikrodur® + filler) at W/B=4 were selected, while maintaining the stability of the mortar and the required viscosity.

In further studies, the viscosity and sedimentation of mortars based on CFDB at different proportions of Mikrodur® and fine-dispersed local raw materials were determined: 20/80, 30/70, 40/60, 50/50.

According to the data obtained, the viscosity indexes for the solutions of CFDB are in the following intervals: при соотношении Mikrodur® : наполнитель 20/80 – 29-32 с;

at a proportion of Mikrodur®: filler 30/70 - 30-35 s;

at a proportion of Mikrodur®: filler 40/60 - 33-38 s;

at a proportion of Mikrodur®: filler 50/50 - 35-39 s.

Such viscosity values indicate the possibility of reducing Mikrodur® HFDB by 50-80%.

Also, as a result of the studies, the strength of the hardened stone at the age of 28 days, formed as a result of hardening of the mortar of the CFDB, was determined (Table 4). A mortar mix of normal density (as in the cement test) was prepared with a smaller W/B of 0.4 to 1.0 in order to achieve aforementioned strength data. The samples were hardened at 20°C and 60-70% of relative humidity.

Thus, on the basis of the studies carried out, effective compositions of complex fine-dispersed substances were obtained using local raw materials for injection solidification of structurally unstable soils.

Table 4. Compressive strength of solidified CFDB with different water-binder proportions

№ п/п	Ratio of MKD/Filler, %	Filler type	Water-binder ratio	Compressive strength, MPa
1	50/50	Cement Dust (CD)	0,4	82,3
			0,6	79,5
			0,8	75,1
			1,0	71,8
2	50/50	Carbonate flour (CF)	0,4	62,2
			0,6	60,1
			0,8	58,2
			1,0	55,8
3	50/50	Sand of Vedeno (SV)	0,4	45,1
			0,6	43,7
			0,8	41,3
			1,0	38,9

It has been established that in order to obtain the optimum CFDB formulations (mixes), it is necessary to reduce the Mikrodur® content to 80% of the total mass, which should ensure the required economic efficiency indicators, while the use of inexpensive and affordable domestic raw materials makes it more demanded and competitive in the global construction market.

Literature

1. K. Premalatha, J. Panneerselvam, M. Srilakshmi Interaction studies on axially loaded piles and pile groups II Proceedings of the international geotechnical conference (Saint Petersburg, 26-28 May 2005). Soil-structure interaction: calculation methods and engineering practice. - Moscow. ASV Publishers, 2005. - Vol. 1.-P.259-264.
2. Shvets, V. B. The prognosis of the stress-strain state of plate foundations under the cyclic loading on the soil layer of finite thickness / V. B. Shvets, V. G. Shapoval, S. O. Popovichenko // Theoretical Foundations in Civil Engineering. – Warsaw, 1994. – PP. 331-355.
3. Alawaji, H. Behavior of micro piled shallow square foundations / H. Alawaji // Proceedings of the international geotechnical conference (Saint Petersburg, 26-28 May 2005). Soil-structure interaction: calculation methods and engineering practice. – Moscow. ASV Publishers, 2005. – Vol. 1. – P. 111-116.
4. Abukhanov, A.Z. Injection technology of soil solidification of the foundations of buildings / A.Z. Abukhanov, V.Kh. Khadisov, M.R. Nahaev // In the collection: Innovative technologies in production, science and education. Collection of works of II International Scientific and Practical conference. 2012. pp. 19-25.
5. Nakhaev M.R. Composite mixes with fine-dispersed filler of different genesis for injection solidification of subsidence ground: dis. ... cand. of tech. sciences: 05.23.05 / Nakhaev Magomed Ramzanovich. - Makhachkala, 2015. - 200 p.
6. Murtazaev, S-A. Yu. Injection solidification of loess soils in Grozny with HFDB such as "Microdur" / S-A. Yu. Murtazaev, M.R. Nakhaev, I. Ya. Kharchenko //

Bulletin of the Dagestan State Technical University. Technical science. - 2014. - No. 4 - pp. 123-129.

7. Kharchenko, I. Ya. Compositions of HFDB for injection strengthening of soils with complex filler of various genesis / I. Ya. Kharchenko, S-A. Yu. Murtazaev, M.R. Nakhaev // Ecology and industry of Russia. - 2015. - № 3. - pp.48-52.

8. Murtazaev, S-A. Yu. Features of the application of a highly fine-dispersed substance (HFDS) of the "Microdur" type for injection solidification of soils / S-A. Yu. Murtazaev, A.Z. Abukhanov, M.R. Nakhaev // Proceedings of the All-Russian Scientific and Practical Conference "Science and Education in the Chechen Republic: State and Prospects", dedicated to the 10th anniversary of the establishment of the Research Institute of the Russian Academy of Sciences. - Grozny: 2011. - pp. 187-191.

9. Kharchenko, I. Ya. Optimization of the composition of the Mikrodur HFDB with complex fillers of natural and technogenic origin / Kharchenko I.Ya., Murtazaev S-A.Yu., Abukhanov A.Z., Nakhaev M.R. In the collection: Modern building materials, technologies and structures. Proceedings of the International Scientific and Practical Conference, dedicated to the 95th anniversary of the FSFEI HPE "M.D. Millionshchikov's GSOTU." Millionshchikov's Grozny State Oil Technical University 2015. pp. 223-234.Shapoval, V. G. Equation of motion of a water-bearing anisotropy soil // Theoretical Foundations in Civil Engineering. - Warsaw, 1996. - PP. 326-331.

10. Massarsch, K. R. Deformation Properties of Stabilized Soil Columns / K. R. Massarsch // Stockholm. – 2005. – 23-25 may. – 16 p.

CLINKER-FREE BINDERS BASED ON FINELY DISPERSED MINERAL COMPONENTS

S-A. Y. Murtazaev, M.S. Salamanova

Abstract

The pace of the world construction is growing rapidly and in connection with this, the production of the leading "constructional" binder - portland cement - is growing. According to some statistics, its production volume exceeded 2 billion tons; but even this number is not the limit as it will continue to grow by approximately 40-50 million tons per year. Analyzing the scope and the field of application of this expensive material, we see that it is irrationally used in our country, since most cement plants produce M500 cement, and the main share of it goes to the production of low-quality concretes and mortars, while only 10% is spent on producing high-strength composites.

As is well known, due to the calcium carbonate released during the process of obtaining cement, portland cement production negatively affects the ecological situation of both individual countries and the whole world. It was found that as a result of dissociation of calcium carbonate during the burning of 1 ton of portland cement clinker, 0.54 tons of carbon dioxide is produced and another additional portion of CO_2 (about 0.35 tons) is produced along with burning of fuel and other technological processes.

In all countries with an advanced building industry, the problem of switching to clinker-free binders and the construction compositions made of them to replace resource and energy-intensive cement, at least in those areas of construction, where its high technical functional properties are not needed, has long been a big issue. Therefore, the development of a recipe and study of the properties of clinker-free bindings of alkaline activation on the basis of highly dispersed mineral components is a promising direction in the development of the industry.

Currently, the carbonate technology for producing portland cement is the only one, and the resulting product takes the leading place in the production of binders, and, according to Russian and foreign scientists, this situation will not change for many more decades. But most researchers hope that in the nearest future there will be a more efficient binder with significantly lower energy and resource costs for its production [1, 2].

The proposed developments, of course, can not fully meet the requirements and demands made to binders for the production of highly loaded buildings and structures, but they can replace portland cement in the constructions with a compressive strength of up to 60 MPa. Therefore, a trend aimed at partial or complete replacement of an expensive portland cement will open up new technologies in the improvement of construction materials, while the development of formulations and the research on the properties of clinker-free bindings of alkaline activation based on finely dispersed mineral components is an urgent task [3, 4, 5].

Regions of the North Caucasus have huge reserves of natural raw materials for the development of this area since there are reserves of various varieties of marls, limestones, dolomites, large deposits of construction and glass sands, shell limestone, sandstones and large deposits of gypsum stone in the mountain regions [6, 7].

Deposits of limestone are practically inexhaustible, meeting some limestones of beautiful colors at that. They are well polished and can be used as a facing material. Some varieties of gypsum and anhydrite can be used as an ornamental semi-precious stone for making souvenirs and art products. Deposits of sandstones are used for the production of wall and rubble stone.

As a result, the natural resource potential of the North Caucasus allows receiving various construction products, including non-clinker binders. Thus, the natural resource potential of the North Caucasus allows obtaining various construction products, including clinker-free binders.

This work presents the results of researches on the development of formulations and studying the properties of clinker-free binders with use of a local raw-material base with the purpose of acquiring binders of alkaline activation on the basis of highly dispersed mineral powders. For the research, the prepared mineral powders from rocks of various origins were used:

- quartz sand (arenaceous quartz);
- wastes of sandstone crushing;
- wastes of limestone crushing;
- volcanic tuff;
- siliceous marl.

The energy dispersive microanalysis of the investigated powders, performed with the help of the scanning electron microscope Quanta 3D 200i with the integrated micro analysis system Genesis Apex 2 EDS by EDAX (Figure 1) showed a significant difference in the chemical composition of natural additives. Volcanic tuff and quartz sand are distinguished by a higher silica content, silicicled marl is characterized by a more even content of silica and calcium oxide, calcium oxide predominates in sandstone and limestone. The obtained chemical analysis made it possible to predict the properties of the proposed cement-free binders on the basis of the powders studied.

a)

b)

c)

d)

e)

Figure 1. - Energy dispersive microanalysis of mineral powders: a) thermo activated marl at 700 ° C; b) volcanic tuff; c) quartz sand; d) sandstone; e) limestone

The grindability of the powders and the dependence of the activity on the specific surface were determined on the samples of the mineral additions of the fraction 0,14-0,315 mm separated on standard sieves. Samples of mineral additives from lumpy rock were previously passed through the jaw crusher, and then grinded in a roller mill for 1 hour. The crushed siliceous marl was burned at a temperature of 700°C and after the heat treatment it was re-ground to activate the surface. After a certain time, a sample was taken from the mill to determine the activity and the specific surface area of the powder (using the PXX-12 instrument and a laser particle analyzer) [6, 8].

As studies have shown (Figure 2), fine grinding of mineral additives passes in different ways. Mineral additive from quartz sand is crushed worse than all the other materials: in 1 hour its specific surface area has increased from 40 to 740 m^2 / kg, which indicates an increased hardness of the rock-forming minerals of sand.

Figure 2. - Dependence of the specific surface area of mineral fillers on the duration of milling

Grindability of sandstone stone-cutting waste is slightly higher and it is caused by the content of mica, quartz of varying degrees of crystallinity and feldspars, their specific surface area increased from 30 to 810 m^2 / kg.

For volcanic tuff, higher grindability can be explained by the quartz content of the greenschist degree of metamorphism with defective structure, their specific surface area has changed from 40 to 860 m^2 / kg.

The best indicators of grindability from the studied fillers were showed by limestone and siliceous marl. At the same time, their specific surface was at the level of 970 - 990 m^2 / kg. Such high grinding is caused by organic-chemical oolitic genesis of minerals in the form of aggregates of spherical or ellipsoidal oolites of calcite, a small amount of quartz and dolomite cemented by cryptocrystalline carbonate material, as is known, carbonate rocks are thinner than other mineral additives and clinker because of their softness. It should be noted that with an increase in the grinding time of more than 1 hour, the specific surface area of the powders remained practically unchanged.

At the next stage, the number of Bronsted active crystallization centers on the surface of a mineral powder was investigated by the method of [9] determining the exchange capacity with respect to calcium ions.

Table 1 shows the results of tests to determine the number of active crystallization centers, which showed that the surface concentration of ion-exchange centers of mineral powders varies unevenly and does not depend on the degree of grinding.

Table 1 - Surface activity of mineral powders

№ п/п	Mineral Powder Material	Coefficient of activity K_a, %	Coefficient of hydraulic activity H_{amd}	Number of active centers of crystallization, mg·eqv/g	Specific surface of powders, m^2/kg
1	Quartz sand	22	1,76	21	740
2	Volcanic tuff	37	1,90	34	860
3	Sandstone	12	1,57	11	810
4	Limestone	8	1,24	12	970
5	Burnt marl (700 ^{0}C)	62	2,03	42	990

It should be noted that the most active are mineral additives based on volcanic tuff and silicified marl burned at a temperature of 700°C. This can be explained by the presence of the indicated mineral fine dispersions of a large number of exchange centers on the surface, a significant part of which are acids and bases according to Bronsted [6].

Thus, analyzing the results obtained, it can be stated that the activity coefficients, including the number of active crystallization centers, depend to a large extent on the degree of exposure of the defects formed during their grinding. As a result, all of this contributes to an increase in the reactivity of mineral additives used in concretes as finely grinded fillers.

After confirming the reaction activity of the powders, sample beams with the size of 20x20x100 mm were prepared from the mixture of a finely dispersed component, Wolski quartz sand (added in a ratio of 1:3), sodium silicofluoride, sodium liquid glass with a silicate module of 2,8 and a density of 1,24g/cm^3, sodium hydroxide.

In the compositions on liquid glass, hardening occurs only when the silica gel, which has binding properties, is given of into the precipitate:

$$Na_2{\cdot}SiO_3 + CO_2 + 2H_2O = Si(OH)_4{\downarrow} + Na_2CO_3 \quad (1)$$

The acceleration of this process is facilitated by sodium silicofluoride [6]:

$$Na_2SiF_6+2Na_2SiO_3+6H_2O=6NaF+3Si(OH)_4{\downarrow} \quad (2)$$

In addition, the examined highly dispersed powders such as quartz sand, sandstone crushing wastes, limestone crushing wastes, volcanic tuff and thermo activated siliceous marl present and own, to a greater or lesser extent, binding properties in the proposed formulations of clinker-free binders in combination with liquid glass.

The prepared samples hardened under normal conditions at a temperature of 20±2°C, but after 2 days some of the twin samples were placed in a drying cabinet at a temperature of 40-50°C for several days.

The results of tests on the studied compositions based on bindings of alkaline activation, given in Table 2, showed rather high results in strength parameters concerning the samples with the use of powders from thermally activated marl and volcanic tuff, and it was found that the strength parameters grow with the increase of temperature.

Such indicators of the obtained results are explained by the fact that the siliceous marl contains a significant content of clay and sand impurities, and after thermal activation at 600-800°C, activity increases due to the fact that kaolinite ($A1_20_3$ • $2SiO_2$ • $2H_2O$) - dehydrates and passes into active kaolinite anhydride-metakaolinite ($A1_20_3$ • $2Si0_2$), amorphized as a result of the removal of hydrated water. Highly active meta-kaolin reacts chemically with NaOH and Na_2SiO_3, resulting in the formation of compounds of aluminosilicate components in the alkaline medium with the appearance of aluminate and polymeric silicate anions, from which Si-O-Al-O-Si bonds are subsequently formed and an aluminosilicate hydrogel is formed [2,6.7].

Table 2. - Compositions and properties of bindings of alkaline activation

Components of bindings of alkaline activation, %								Activity, MPa after 28 days under hardening conditions:	
Quartz powder	Heat-treated marl 700 ^0C	Volcanic tuff	Finely dispersed sandstone	Limestone flour (powder)	Na_2SiO_3	NaOH	Na_2SiF_6	Temperature 20 ^0C	Temperature 40 ^0C
80	-	-	-	-	12	1,0	7,0	22,3	26,2
-	80	-	-	-	12	1,1	6,9	42,1	46,5
-	-	80	-	-	14	1,0	5,0	37,6	40,1
-	-	-	80	-	11	1,1	7,9	20,4	22,9
-	-	-		80	10	0,6	9,4	16,5	17,4

The binder of alkaline activation with the use of finely dispersed powders of thermally activated marl showed the best results, therefore it was these concrete samples that were examined on the Quanta 3D 200i scanning electron microscope with the integrated Genesis Apex 2 EDS microanalysis system by EDAX (Figure 3).

Figure 3. - Photomicrographs of concrete on thermally activated marl of alkaline activation

It was found that in the contact zone there is a fairly strong coalescence of particles of binder and quartz sand, the surface does not contain defects in the form of outgrowths or cracks, irregularities of various shapes and sizes are present, and individual particles have a needle-fibrous, glassy structure (Figure 3) which indicates an increased activity of the binder.

Thus, the compositions were obtained and the properties of the clinker-free binders based on highly dispersed mineral components were studied.

It has been theoretically substantiated and practically proved that the acid centers of Bronsted on the surface of highly active powders accelerate the process of synthesizing silicic acid gel, promote the polymerization of silicic anions, enhance ion exchange reactions, and stabilize intergranular contact formation.

The obtained research results significantly expand the field of application of clinker-free binders on the basis of highly dispersed mineral components, which can be considered as a serious alternative to conventional binders based on portland cement.

List of literature

1 Davidovitz J. Geopolymer. Chemistry and applications. Saint-Quentin: Institute Geopolymer. 2008 / - p. 592.

2. Geopolymer technology: The current state of the art. P.Duxson.A. Fernandez J. L. Provis / J. Mater. Sci. 2007.- V. 42. pp.2917-2933.

3. Alkaline and alkaline-alkaline earth hydraulic binders and concretes / Ed. V.D. Glukhovsky. - Kiev: Vishcha school, 1979. - 232 p.

4. Glukhovsky V.D. Slag-alkaline cements and concretes / V.D. Glukhovsky, V.A. Pakhomov // - Kiev: Budivelnik. 1978 - 184 p.

5. Krivenko P.V. Durability of slag-alkaline concrete / PV. Krivenko, K.K. Pushkarev // - Kiev: Budivelnik. 1993 - 224 p.

6. Murtazaev S-A. Yu., Salamanova M.Sh., Saidumov M.S. Influence of active surface centers on the reactivity of mineral additives // Scientific journal "Contemporary Science and Innovations" (Stavropol-Pyatigorsk). - 2017 - №2 (18). - pp.168-175.

7. Murtazaev S-A. Yu., Salamanova M.Sh., Bisultanov R.G., Murtazaeva T. S-A., High-quality modified concrete with the use of a binder based on a reactive mineral component // Building Materials. - 2016 - No 8.- pp.74-80.

8. Murtazaev S-A. Yu., Salamanova M.Sh., Alaskhanov A.Kh., Binders of alkaline activation as an alternative to portland cement / International Scientific and Practical Conference "Innovations in Construction-2017", Bryansk. November 20-22, 2017, pp. 92-97.

9. Strokova V.V., Zhernovsky I.V., Maksakov A.V., Express-method for determining the activity of silica raw materials for the production of granular nanostructured aggregate // Building Materials. - 2013. - No. 1. - P. 38-39.

Liu, X.P., Zhao, Y.J., Yang, F., Chen, B., Wang, P.-M., Robinson, I.

Application of serial block-face scanning electron microscope to characterize the 3D microstructure of tricalcium silicate particles

1. Indroduction

Serial block-face scanning electron microscope (SBFSEM) is a newly developed technology in characterizing three dimentional (3D) microstucture of materials at high electron microscope resolution [1-2]. 3D microstructural features such as morphology, distribution, fraction and connectivity of various phases and pore structure can be qualitatively and quantitatively analysed with computer softwares. It has been widely used in soft biological materials, as well as metallic and coating materials [3-5]. However, due to mechanical slicing with a diamond knife and discharging during electron imaging, it is a challenge to extend this technology to the hard and nonconductive building materials. In this study, SBFSEM (Zeiss Sigma 300 VP SEM with a Gatan 3View2XP system) was used with low-kV backscattered electron (BSE) imaging to investigate the 3D microstructure features of a pure Portland cement mineral, tricalcium silicate (C_3S), which proved the feasibility of the application of SBFSEM in characterizing the 3D microstructure of cementitious materials.

2. Experimental program

2.1. Raw Material

C_3S of monoclinic system was prepared in the laboratory with the method of De la Torre et al [6] and ground into powder before measurement. Figure 1 shows the XRD spectrum of C_3S powder. The purity of the raw material calculated by Rietveld method is about 98%.

Fig.1: XRD spectrum of C_3S powder

2.2. Experimental Process

C_3S particles were firstly embedded in a plastic mould with Agar 100 resin to form a bullet - shaped block. Then the tip of the block was trimmed with an ultramicrotome to a pyramid shape with a maximum area of 1 mm×1 mm on the upper surface. It was then stick onto a rivet and mounted on a sample holder of 1 cm diameter. Conductive tape or glue can be used along the side of the sample to reduce the discharging during imaging. The sample holder was finally fixed on the sample stage of the SBFSEM.

BSE images of newly cut surfaces of the sample were acquired with a dwell time of 2 μs each in the vacuum of 1.3×10^{-3} Pa at an acceleration voltage of 1 kV with a beam current of 200 nA. The cutting speed of the diamond knife of Gatan 3View2XP system was set at 0.2 mm/s. The spatial resolution is up to 2 to 3 nm in the imaging plane and about 15 nm in the slicing direction. In total, 489 sections of 20 nm thickness (producing a 9.78 μm thick stack) with a field of view of 237 μm× 237 μm were produced.

ImageJ software was used to convert the original Gatan digital micrographs of the whole stack of slices into tiff files (Figure 2(a)). Based on the different backscattering coefficients of various phases in the BSE image, the bright parts are identified as C_3S particles and the dark parts are identified as pores and voids filled with epoxy resin.

The following image processing between successive slices was performed using Avizo software to obtain corresponding binary images (Figure 2(b)): brightness and contrast adjustment, image alignment, noise reduction by image filtering and threshold segmentation. In the binary image, particles in red were clearly separated from the pores and voids in black.

(a) BSE image (b) binary image

Fig.2: BSE image and binary image of the 30th slice of the sample

The establishment of regions of interest (ROI) and corresponding 3D quantitative characterization were realized through 3D rendering, module selection and label analysis using Avizo software. Figure 3(a) shows the 3D rendered C_3S particles in the ROI of the sample and Figure 3(b) shows the 3D rendered pore structure in the biggest C_3S particle, which are the two main objects of this study. Due to the limited ROI, some

particles and pores on the boundary were not fully imaged and rendered, which brought error in quantitative characterization. However, this error can be improved by enlarging ROI with the increased number of slices.

237 μm

Green-open pores   others-closed pores

(a) 3D rendered C_3S particles in the ROI

(b) 3D rendered pore structure in the biggest C_3S particle

Fig.3: 3D rendered C_3S particles in the ROI and pore structure in the biggest C_3S particle

3. Results and discussion

3.1. Quantitative charactereization of C_3S particles

Through the label analysis of 3D rendered image (Figure 3(a)), the size, surface area and volume distributions of C_3S particles in the ROI can be statistically characterized (Figure 4). The size of each particle was calculated by equivalent surface area radius (abbreviated as EqRadius) considering its reactivity with water during hydration. The mean, minimum, maximum and median values of the above parameters can be calculated accordingly (Table 1).

The EqRadius intervals with the most particles in Figure 4(a) are intervals between $10^{2.3}$ and $10^{2.4}$ nm with 6359 particles, between $10^{2.4}$ and $10^{2.5}$ nm with 4791 particles and between $10^{2.2}$ and $10^{2.3}$ nm with 4666 particles respectively. The total number of particles in these three intervals is 15816, accounting for 36% of the total number of particles. The EqRadius of 93% particles is between $10^{2.1}$ and $10^{2.8}$ nm.

The surface area intervals with the most particles in Figure 4(b) are intervals between 10^5 and $10^{5.25}$ nm^2 with 8483 particles, between $10^{5.75}$ and 10^6 nm^2 with 7761 particles and between $10^{5.25}$ and $10^{5.5}$ nm^2 with 6419 particles respectively. The total number of particles in these three intervals is 22663, accounting for 51% of the total number of particles. The surface area of 94% particles is between 10^5 and 10^7 nm^2.

The volume intervals with the most particles in Figure 4(c) are intervals between 10^7 and $10^{7.25}$ nm^3 with 8483 particles, between $10^{7.5}$ and $10^{7.75}$ nm^3 with 7874 particles and between $10^{7.75}$ and $10^{8.0}$ nm^3 with 6683 particles respectively. The total number of particles in these three intervals is 23040, accounting for 52% of the total number of particles. The volume of 93% particles is between 10^7 and 10^9 nm^3.

(a) size distribution (b) surface area distribution (c) volume distribution

Fig.4: size, surface area and volume distributions of C_3S particles form the 3D rendered image

The statistic data in Table 1 shows that the EqRadius of particles distributes between 113 nm and 335203 nm with a mean value of 378 nm and median value of 210 nm. The surface area of particles distributes between (1.59E+05) nm^2 and (1.41E+12) nm^2 with a mean value of (4.28E+07) nm^2 and median value of (6.45E+05) nm^2. The volume of particles distributes between (1.22E+07) nm^3 and (2.41E+15) nm^3 with a mean value of (6.14E+10) nm^3 and median value of (3.12E+07) nm^3.

Tab.1:
Mean, minimum, maximum and median EqRadius, surface area and volume of C_3S particles form the 3D rendered image

	Mean	Minimum	Maximum	Median
EqRadius [nm]	378	113	335203	210
Surface area [nm^2]	4.28E+07	1.59E+05	1.41E+12	6.45E+05
Volume [nm^3]	6.14E+10	1.22E+07	2.41E+15	3.12E+07

3.2. Quantitative charactereization of pore structure in the biggest C_3S particle

Through the label analysis of 3D rendered image (Figure 3(b)), the size, surface area and volume distributions of the pores in the biggest C_3S particle can be statistically characterized (Figure 5). The size of each pore was calculated by equivalent radius (abbreviated as EqRadius) defined by pore network analysis module of Avizo software. The mean, minimum, maximum and median values of the above parameters can be calculated accordingly (Table 2).

(a) size distribution (b) surface area distribution (c) volume distribution

Fig.5: size, surface area and volume distributions of pores in the biggest C_3S particle from the 3D rendered image

The EqRadius intervals with the most pores in Figure 5(a) are intervals between $10^{2.2}$

and $10^{2.3}$ nm with 2179 pores, between $10^{2.3}$ and $10^{2.4}$ nm with 1227 pores and between $10^{2.4}$ and $10^{2.5}$ nm with 747 pores respectively. The total number of pores in these three intervals is 4153, accounting for 74% of the total number of pores. The EqRadius of 92% pores is between $10^{2.2}$ and $10^{2.7}$ nm.

The surface area intervals with the most pores in Figure 5(b) are intervals between 10^{6} and $10^{6.2}$ nm^2 with 1418 pores, between $10^{6.2}$ and $10^{6.4}$ nm^2 with 1201 pores and between $10^{6.4}$ and $10^{6.6}$ nm^2 with 768 pores respectively. The total number of pores in these three intervals is 3387, accounting for 60% of the total number of pores. The surface area of 90% pores is between $10^{5.8}$ and $10^{7.6}$ nm^2.

The volume intervals with the most pores in Figure 5(c) are intervals between $10^{7.25}$ and $10^{7.5}$ nm^3 with 1775 pores, between $10^{7.5}$ and $10^{7.75}$ nm^3 with 1168 pores and between $10^{7.75}$ and $10^{8.0}$ nm^3 with 707 pores respectively. The total number of pores in these three intervals is 3650, accounting for 64% of the total number of pores. The volume of 90% pores is between 10^7 and 10^9 nm^3.

The statistic data in Table 2 shows that the EqRadius of pores distributes between 63 nm and 5505 nm with a mean value of 382 nm and median value of 226 nm. The surface area of pores distributes between (6.97E+04) nm^2 and (4.06E+09) nm^2 with a mean value of (4.32E+07) nm^2 and median value of (2.56E+06) nm^2. The volume of pores distributes between (1.06E+06) nm^3 and (6.99E+11) nm^3 with a mean value of (4.86E+09) nm^3 and median value of (4.79E+07) nm^3.

Tab.2:
Mean, minimum, maximum and median EqRadius, surface area and volume of pores in the biggest particle form the 3D rendered image

	Mean	Minimum	Maximum	Median
EqRadius [nm]	382	63	5505	226
Surface area [nm^2]	4.32E+07	6.97E+04	4.06E+09	2.56E+06
Volume [nm^3]	4.86E+09	1.06E+06	6.99E+11	4.79E+07

Table 3 shows the porosity of the biggest C_3S particle form the 3D rendered image. A pore that communicates with a boundary of the particle is defined as an open pore. A pore that is not connected to the boundary of the particle is defined as a closed pore. Due to the limited volume of ROI, the upper and bottom surfaces of the biggest particle are cross sectioned, hence a closed pore connected to the upper or bottom cross sectioned surface will probably be defined as an open pore. This error can be improved by enlarging ROI with increased number of slices. The total porosity of the biggest particle is 16.4%, including 9.8% closed pores and 6.6% open pores. Considering the error brought by the cross sectioning, the true value of the porosity of open pores will be lower.

Tab.3:
Porosity of the biggest C_3S particle form the 3D rendered image

	Solid phase	Pores		
		open	closed	total
Volume [nm^3]	1.66E+14	1.099E+13	1.631E+13	2.73E+13
Porosity [%](Vol)	-	6.6	9.8	16.4

4. Conclusions

Morphological parameters of cement particles are crucial in controlling the hydration process and determining the performance of hardened cement paste. SBFSEM is a novel 3D technique which is suitable for an quantitative analysis of the size, surface area and volume distributions of C_3S particles, as well as the inside pore structure. The low-kV mode, nanoscale spatial resolution and relatively large field of view have great advantages in the field of 3D microstructure characterization of cementitious materials.

In addition to characterize the initial 3D microstructure of the raw materials, SBFSEM has a broad application prospect in the study of the 3D microstructure evolution during cement hydration, thus enriching the theoretical basis of cement chemistry.

In order to obtain a more accurate quantitative characterization results of the hardened cement paste, the following experimental techniques is to be improved: vacuum embedding to reduce the damage to the microstructure of porous materials by the diamond knife; pre-evaluating the characteristic dimensions of the microstructure, and select an appropriate number of slices to fully characterize the features of the sample.

Acknowledgements

The work was financed by National Natural Science Foundation of China (Project 51102181) and the Talent Program “Materials Nano-structure” with grants 152221 and 152243 at Tongji University.

References

[1] Hashimoto, T.; Thompson, G.E.; Zhou, X.R.; Withers, P.J.: *3D imaging by serial block face scanning electron microscopy for materials science using ultramicrotomy*, Ultramicroscopy 163 (2016), S. 6–18

[2] Zankel, A.; Wagner, J.; Poelt, P.: *Serial sectioning methods for 3D investigations in materials science*, Micron 62 (2014), S. 66–78

[3] Wanner, A.A; Kirschmann, M.A.; Genoud, C.: *Challenges of microtome-based serial block-face scanning electron microscopy in neuroscience*, Journal of Microscopy 259 (2015), S. 137-142

[4] Dwyer, L.; Robson, J.; da Fonseca, J.Q.; Kamp, N.; Hashimoto, T.; Thompson, G.: *Constituent particles and dispersoids in an Al-Mn-Fe-Si alloy studied in three-dimensions by serial sectioning*, Materials Science Forum 765 (2013): S.451-455

[5] Chen, B.; Hashimoto, T.; Vergeer, F.; Burgess, A.; Thompson, G.; Robinson, I.: *Three-dimensional analysis of the spatial distribution of iron oxide particles in a decorative coating by electron microscopic imaging*, Progress in Organic Coatings 77 (2014), S. 1069-1072

[6] De La Torre, A.G.; Aranda, M.A.G.: *Accuracy in rietveld quantitative phase analysis of portland cements*, Journal of applied crystallography 36 (2003), S.1169-1176

Autors:

Prof. Dr. Xianping Liu lxp@tongji.edu.cn
Prof. Dr. Peiming Wang tjwpm@126.com
School of Materials Science and Engineering
Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials (Tongji University), Ministry of Education

Tongji University
4800 Cao'an Road
Shanghai 201804
China

Yongjuan Zhao 1730602@tongji.edu.cn
Fei Yang 15515572372@163.com
School of Materials Science and Engineering
Tongji University
4800 Cao'an Road
Shanghai 201804
China

Prof. Dr. Bo Chen bo.chen@tongji.edu.cn
School of Materials Science and Engineering
Tongji University
4800 Cao'an Road
Shanghai 201804
China
London Centre for Nanotechnology
University College London
London WC1H 0AH
U.K.

Prof. Dr. Ian Robinson i.robinson@ucl.ac.uk
School of Materials Science and Engineering
Tongji University
4800 Cao'an Road
Shanghai 201804
China
London Centre for Nanotechnology
University College London
London WC1H 0AH
U.K.
Division of Condensed Matter Physics and Materials Science
Brookhaven National Laboratory
Upton
NY 11973
USA

Utilization of the flotation waste of gold-containing ore in alkali-activated cements

Authors Volodimir I. Gots, Oles' V. Lastivka, Elizabeth V. Volynska

Template of Full Papers

1. Introduction

The advance of scientific research in the sphere of construction materials allows for rational disposal of man-made waste, one of the main sources of which is the mining industry. By using waste as secondary material resources, a number of crucial tasks such as saving raw materials, preventing watercourses, soils, and the atmosphere from contamination, reducing power consumption by the manufacture of construction materials may be solved. Considering the great variety of mining industry waste, special attention should be paid to flotation waste of gold-containing ore, the major portion of which is not utilized and is kept in dumps, reservoirs, and settling basins. Having in mind that the gold content is very uneven and fluctuates between 10 to 100 g/t, this has an effect on accumulation of the final waste of flotation dressing of gold-containing ore [1-4]. It is noteworthy that this type of waste contains heavy metals: lead, manganese, zinc, iron, which, according to the resolution of the United Nations Economic Commission for Europe, fall within the group of the most dangerous [5, 6] and, respectively, top-priority substances for the purposes of their control and regulation. A perspective solution for disposal of the flotation waste of gold-containing ore included in construction materials and localization of heavy metals is the use of alkali-activated cements formulated by the Research Institute for Binding Substances and Materials as binding substances [7]. The known [8-10] solutions demonstrate quite high reliability of localization of radioactive, including heavy, metals contained in alkali-activated cement which facilitate a firm fixation of elements within the material structure not only at the physical but also at the chemical level. The known data from the European researchers [11, 12] also show high effectiveness and reliability of localization of heavy metals within alkali-activated cementing systems.
Hence, this paper discusses the research conducted on disposal of flotation waste of gold-containing ore by binding them into cementing materials, which may be one of the variants of effective use of these types of waste.

2. Experimental program
2.1. Raw materials

As a test systems during research of structuring processes in the "slag-alkaline cement - heavy metals" system, a slag-alkaline viscid material was used based on the blast furnace granulated slag from Ilyich Iron and Steel Works of Mariupol with M_o = 1.1 and the alkaline component in the form of sodium metasilicate pentahydrate that was inserted into cement compound in a dispersed form. During production of slag-alkaline cement, sodium lignosulfonate was also additionally inserted for providing acceptable solidification times. Fe_3O_4, MnO_2, Pb_2O_3 were used at 10 wt.% percentage in viscid composition as a heavy metals compounds.
Final waste (FW) of flotation dressing of gold-containing ore from deposit "Sauliak" was used as the real waste, which contained heavy metals.

Chemical composition of the input raw materials is given in Table 1.

Table 1
Chemical composition of input raw materials

Components	Oxide content, mass %,								
	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	SO_3	Fe_3O_4	MnO_2	Pb_2O_3
Slag	39.0	5.9	5.82	47.3	0.6	1.54	-	-	-
Flotation waste	60.05	17.0	4.28	7.47	3.74	1.1	7.44	0.8	0.2

The processes of structurization of binding compositions in the presence of heavy metals were studied with a physicochemical method of analysis being X-ray phase analysis (XPA) on diffraction meter DRON-3M. Stability of heavy metal bounds within a cement matrix was studied with a method of dealkalization of elements with the use of atom spectroscopy. The kinetics of the cement (40 x 40 x 160 mm) strength increment was determined as per DSTU B B.2.7-187:2009. The conditions of hardening of the samples were normal: temperature $t=20\pm2$ °C, humidity $W=95\pm5$ %.

3. Results and discussion

The physicochemical research methods (Fig. 1, graph 1) showed that the phase composition of the products of hydration of the alkali-activated cement stone after 28 days of hardening is mainly represented by CSH (B) type (d = 0.289; 0.210; 0.183 nm) low-basic hydrosilicates, hydronepheline (d = 0.368; 0.279; 0.213 nm), and inclusions of quartz (d = 0.429; 0.334; 0.228 nm).
When a heavy metal compound of Pb_2O_3 was introduced, a reduction of the number of hydrosilicate bounds within the alkali-activated system was observed. The following bounds (Fig. 1, graph 2) $Pb_2(CO_3)\bullet(OH)_6O$ (d = 0.427; 0.338; 0.262 nm), $3PbCO_3\bullet2Pb(OH)_2\bullet H_2O$ (d = 0.426; 0.368; 0.334; 0.248 nm), and $5\,CaO\bullet Pb_2O_5\bullet SiO_4$ occur as new crystalline formations in the composition that signifies a completed chemical bound between a heavy metal element and cement. Alongside with that, presence of a non-hydrated input element (PbO_2) (d=0.276; 0.205; 0.157) is observed within the structure of the artificial stone.
In case of use of Fe_3O_4 (Fig. 1, graph 3) chemical interaction between this metal in the alkaline environment and the silicate and aluminum silicate component of the cement system occurs in the following order: as a result of hydrolysis, iron converts into a trivalent form within hexadic coordination, and acts as an amphoteric oxide with subsequent formation of new forms of nontronite $Na_{0.5}Fe_2Si_3AlO_{10}(OH)_2\bullet4H_2O$ (d = 0.456; 0.262; 0.169) and ferrigaluasite $(Al, Fe)_2O_3\bullet2SiO_2\bullet2H_2O$ (d = 0.441; 0.258; 0.239).
When a heavy metal compound of MnO_2 (Fig. 1, graph 4) was introduced in the alkali-activated cement, the phase composition of the products of hydration of the artificial stone after 28 days of hardening is characterized with an additional presence of rhodonite - $MnO\bullet SiO_2$ (d = 0.308; 0.293; 0.275; 0.252) and pumpellyite (d = 0.286; 0.208; 0.160), which also demonstrates the ability of this heavy metal element to participate in the process of structurization of alkali-activated binding compositions.

Fig. 1: Results of X-ray (a) and DTA (b) for hydrated slag-alkaline compositions after 28 days of solidification: 1- without admixtures; 2 - with admixture of lead; 3 - with admixture of Fe; 4 - with admixture of manganese.

The reliability of the chemical bounds of heavy metal elements within the artificial stone structurization bounds based on alkaline viscid systems systems was studied on the "alkaline-activated cement + FW" system. The "PC I-500+ FW" system was studied as a comparator. The compounds' chemical stability was determined by dealkalization of metals within the contact environment. Distilled water, saline (pH - 11), and acidic (pH - 3) solutions were used as the contact environment. Prior to the test, after 28 days of hardening the cylinder samples (h=6, d=3 cm) of the studied systems were placed in the contact environments at a volume ratio of 1 to 10 (sample + contact environment, respectively). After that, the samples were seasoned for 7, 14, and 28 days. The method of atom spectroscopy was used for quantitative determination of the degree of dealkalization of the heavy metal. The results of the intensity of dealkalization of elements from the artificial cement stone are given in Fig. 2.
Processing and analysis of the results of dealkalization of samples (with distilled water as the contact environment) containing FW showed a high degree of chemical binding of the elements Mn and Fe in the " alkali-activated cement + FW" system (No. 1), which contained FW in the amount of 20 % (Fig. 2, a) – dealkalization of heavy metals within this system was not observed. At a higher FW content (30 %), a partial dealkalization of Fe (0.05 mg/L) was observed in the cement. However, when using FW within PC I-500 (No. 3), dealkalization of both Mn (0.01 mg/L) and Fe (0.3 mg/L) was observed, which is characteristic of a low degree of chemical binding of these chemical elements.
When changing the contact environment (saline or acidic solutions), a rather intense dealkalization of heavy metals was observed in both Portland cement (No. 3) and alkali-activated (No. 1, No. 2) systems.

A) Distilled water

B) Saline solution

C) Acidic solution

Fig. 2: The intensity of dealkalization of heavy metals from the binding compositions with addition of FW within the contact environments: a) distilled water; b) saline solution; c) acidic solution

However, the highest degree of dealkalization of heavy metals was observed in the "PC I-500 + FW" system. Thus, when using FW within PC I-500 (No. 3), dealkalization on day 28 of both Mn (0.28 mg/L) and Fe (3.9 mg/L) was observed (with saline solution as the contact environment) that is 100 %, and, respectively, 78 % greater as

compared to the " alkali-activated + FW (20 %)" system with dealkalization of Mn (0.14 mg/L) and Fe (2.2 mg/L).
When changing the contact environment from saline to acidic solution, the degree of dealkalization of heavy metals increased (Fig. 2, c). However, the degree of dealkalization on day 28 of both Mn (36.7 mg/L) and Fe (253 mg/L) in the "PC I-500 + FW" system was 130 %, and, respectively, 60 % greater as compared to the " alkali-activated + FW" system.
Therefore, the research produced data of the participation of the studied heavy metals in the artificial stone structurization bounds, and showed the reliability of binding of heavy metal compounds within alkali-activated binding systems unlike within the PC I-500 system. When changing the contact environment (saline or acidic solutions), dealkalization of heavy metals increased. The use of alkali-activated binding systems for the disposal of flotation waste of gold-containing ore demonstrated their significant advantages over traditional Portland cement systems based on PC I-500. It was demonstrated that, alongside with physical blocking within the artificial stone matrix formulated based on alkali-activated binding systems, heavy metal elements were chemically bound within structurization compounds.

4. Conclusions

The reliability of binding of heavy metals manganese, lead, and iron within alkali-activated binding systems unlike within the PC I-500 system was established. It was demonstrated that, alongside with physical blocking within the artificial stone matrix formulated based on alkali-activated binding systems, heavy metal elements (Fe, Mn) were chemically bound within structurization compounds with creation of additional formations of nontronite, ferrigaluasite, rhodonite, and pumpelyite, which facilitates reduction of the degree of dealkalization of heavy metals (in different environments: distilled water, acidic solution, alkaline solution) out of the structure of cement stone by 15….100 % as compared to Portland cement systems, and, correspondingly, the possibility of disposal of flotation waste of gold-containing ore.

References

[1] Smyrnov V. O. Bilecjkyj V. S. (2010). Flotacijni metody zbaghachennja korysnykh kopalyn, Skhidnyj vydavnychyj dim, Donecjk, 496 s.

[2] Coetzee, H and Winde F (2006). An Assessment of Sources, Pathways, Mechanisms and Risks of Current and Potential Future Pollution of Water and Sediments in GoldMining Areas of the Wonderfonteinspruit Catchment: WRC Report No. 1214/1/06. Pretoria: Water Research Commission (WRC)

[3] Banister, S, van Biljon, M and Pulles, W, 2002. Development of appropriate procedures for water management when planning underground mine closure – A regional approach using Gold mining as a case study In: Proceedings of the WISA Mine Water division – Mine closure conference 23-24 October 2002

[4] Pulles, W, Banister, S and Van Biljon, M., 2005. The development of appropriate procedures towards and after closure of underground gold mines from a water management perspective. WRC report no 1215/1/05

[5] Dyrektyva 2001/80/JeS Jevropejsjkogho parlamentu ta rady. (2010). Obmezhennja vykydiv dejakykh zabrudnjujuchykh rechovyn v atmosferu z velykykh spaljuvaljnykh ustanovok, 25 s.

[6] Hjelmar, O., Holm, J., Hansen, J.G. and Dahlstrøm, K., 2005. The European criteria for acceptance of waste at landfills: Implementation of Council Decision 2003/33/EC in Denmark, The 1st International on Engineering for Waste Treatment, WasteEng 05, May 17-19, 2005, Albi, France

[7] DSTU B V. 2.7. 181:2009. Cementy luzhni. Tekhnichni umovy. – K.: Minreghion Ukrajiny.

[8] Krivenko P., Petropavlovsky O., Gelevera A., Jukov N.(2005). Immobilizing properties of alkaline cementitious systems. 2nd International Symposium Non-traditional cement & concrete, ISBN 80-214-2853-8, Brno, 613-626.

[9] Skurchynskaja Zh.V., Kryvenko P.V., Lavrynenko L.V., Samojlenko Ju.Y., Makeeva Y.N. (1993). Utylyzacyja ghaljvanycheskykh shlamov pry proyzvodstve shlakoshhelochnikh vjazhushhykh. Cement, No 3, S.-Peterburgh, 37-39.

[10] Kryvenko P.V., Skurchynskaja Z.V., Ghelevera A.G. (1997). Utylyzacyja y ymmobylyzacyja razlychnikh toksychnikh otkhodov, Эkotekhnologhyy y resursosberezhenye, No 5, 62-66.

[11] Malolepszy J., Deja J. (1994). Immobilization of heavy metal ions by the alkali activated slag cementitious materials. Environmental Aspects of Construction with Waste Materials, 519-524.

[12] Van Jaarsveld J.G.S., Van Denventer J.S.J. (1999). The effect of metal contaminants on the formation properties of waste based Geopolymers. Cement and Concrete Research, vol. 29, No. 8, 1189-1200.

Skripkiunas, G., Karpova, E., Macijauskas, M., Yakovlev G.

The investigation of Multi-Walled Carbon Nanotubes dispersion and its influence on the cement systems

1. Einleitung/ Indroduction

The carbon nanotubes (CNT) have a great perspective for modification of cement systems. A number of researches demonstrate a positive effect of nanomodification on mechanical, electrical, thermal and other properties of cement composites [1-4]. For instance, in reference [1] were noticed that modification of cement composites by multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) leads to increase of compressive strength up to 40%, the decrease of porosity and the uniform distribution of pores.

The positive effect of nanomodification is not stable due to tendency of nanostructures to agglomeration, therefore the application of nanomodified composites is limited in construction practise [5], [6].

The final properties of nanomodified cement composites are depended on quality of CNT dispersion. The type, geometrical parameters, dosage of CNT, properties of plasticizing admixture, ratio between dosage of CNT and plasticizer, the type and intensity of homogenization are the crucial factors in homogenization of CNT [7-12].

The modification of cement systems by CNT requires a comprehensive approach. Despite the significant number of publications, this topic remains relevant due to unclear mechanisms of interaction between CNT and cement system.

The current research was focused on investigation of MWCNT dispersion properties during storage and its influence on rheological properties of cement pastes.

2. Versuchsdurchführung/ Experimental program

2.1. Ausgangsmaterial/ Raw Materials

The cement CEM I 42.5 R (supplied by "Akmenes Cementas", Lithuania) conforming to EN 197-1 was used as a binder.The mineral composition of the cement is presented in Tab. 1. The physical and mechanical properties of the cement are listed in Tab. 2.

Tab.1: Mineral composition of cement

Component	Amount [%]
Tricalcium silicate (C_3S)	57.9
Dicalcium silicate (C_2S)	15.6
Tricalcium aluminate (C_3A)	7.5
Tetracalcium aluminoferrite (C_4AF)	11.9

Potable water according to EN 1008 was used for preparation of cement pastes.

The MWCNT dispersion was prepared from the masterbatch "Graphistrength CW 2-45" produced by the company "Arkema" (France). The masterbatch contains 45 wt. % of

Tab.2: Physical and mechanical properties of cement

Property	Value
2-day compressive strength, MPa	28±2
28-day compressive strength, MPa	55±3
Initial setting time, min	180
Final setting time, min	225
Volume stability, mm	1.0
Water consumption, %	26.6
Residue on the 90µm sieve, %	1.5
Specific surface, cm^2/g	4000

MWCNT and 55 wt. % of carboxymethylcellulose (CMC). The MWCNT was characterized by filament length equal to 0.1–10 µm and diameter equal to 15–20 nm. The concentration of "Graphistrength CW 2-45" in the dispersion was equal to 1.0%.

2.2. Experimental Process

The MWCNT dispersion (D) was prepared in following way. The masterbatch "Graphistrength CW 2-45" were immersed in hot water with temperature about 75°C and stirred by standard mixer agitation about 1000 rpm during 15 min. Subsequently, dispersion was subjected to ultrasonication for a duration of 6 min. The ultrasonication was performed by Bandelin Sonopuls HD 3400 ultrasonic homogenizer (400W, 20 kHz) with probe VS 200 T (Ø 25mm, amplitude - 82µm).

The quality of dispersion was evaluated by pH-meter Mettler-Toledo EL20 with limits of error ± 0.01 pH; electrical conductivity meter Mettler-Toledo EL30 tests with limits of error ± 0.5 %. The same equipment was used to determine the pH and electrical conductivity of cement pates and assess the influence of MWCNT on cement pastes. Particle size analysis of dispersion was accomplished by particle size and zeta potential analyzer DelsaNano C, Beckman Coulter with resolution of measurements placed from 0.6 nm to 7µm.

The cement pastes with composition presented in Tab. 3 were prepared for rheological test. MWCNT dispersion was dissolved in potable water. Water together with MWCNT dispersion was added to the cement and cement paste was mixed for 180 s at high speed by mixer. Rheological properties of cement pastes were tested in different time after pastes mixing: 5, 30, 60 and 120 min. The rheology tests were carried out at temperature 20±2 °C. The rotational rheometer Rheotest RN 4.1 with coaxial cylinders was used for rheological tests.

Tab.3: Composition of tested cement pastes

Dosage of MWCNT, %	W/C ratio	PL, [% by weight of cement]	MWCNT, [% by weight of cement]	MWCNT dispersion, [% by weight of cement]
0	0.30	0	0	0
0.125	0.30	0	0.00125	0.125
0.25	0.30	0	0.0025	0.25
0.5	0.30	0	0.005	0.5

The scheme of cylinder measuring system of rheometer is presented in Fig. 1a. The assembled measuring cup (1) with coupling is poured by cement paste (3), and fixed in the equipment stand. The rotating cylinder rotor (2) is placed inside the measuring cup (1) with gap between them about 1.5 mm and rotates during the test. Shear rate ranged from 100.0 s^{-1} to 0.1 s^{-1} during testing time. The shear rate mode described by the graph in Fig. 1b was used in the current experiments.

Fig.1: a) scheme of cylinder measuring system Rheotest RN 4.1; b) shear rate mode of rheological test

Cement pastes after mixing between tests were placed in the plastic containers and carried in the laboratory conditions with temperature 20±2 °C and relative humidity not less than 65 %. The cement pastes were premixed before rheological test by hands using metallic scoop for 1 min.

3. Ergebnisse und Diskussion/ Results and discussion

Fig. 2 shows the changes in pH of MWCNT dispersion during the storage, pH level was decreased from 8.89 to 8.02. In other words, the dispersion medium becomes more acidic during the storage.

Fig.2: pH level of MWCNT dispersion during the storage

Fig. 3 demonstrates the changes in electrical conductivity of MWCNT dispersion during the storage. Electrical conductivity was increased from 2.00 to 2.75 mS/cm.

Fig.3: Electrical conductivity of MWCNT dispersion during the storage

The results presented in Fig. 3, 4 can be explained by the influence of MWCNT on the physico-chemical processes which take place in water medium of dispersion.

Fig.4: The particle size distribution by intensity of MWCNT dispersion after ultrasonication and after 1 month of storage

The particle size analysis of MWCNT dispersion after the homogenization revealed that the diameter of MWCNT dispersion particles was varied from 119 to 1070 nm. The average diameter of particles was established equal to 294 nm. The diameter of particles for the MWCNT dispersion tested after 1 month of storage showed the variation from 82 to 677nm and average diameter about 270.3 nm. The results of particle size analysis are presented in Fig.4.

Fig.5: pH value of cement pastes

Fig. 5 and Fig. 6 demonstrate the changes in pH and electrical conductivity of cement pastes modified by MWCNT dispersion in different dosage in 5 min after mixing.

pH value of nanomodified cement paste with different dosage o MWCNT was not changed as it's seen in Fig. 5.

Fig.6: Electrical conductivity of cement pastes

The modification of cement pastes by MWCNT dispersion leaded to the increase of electrical conductivity with the increase of MWCNT dosage. The maximum increase of electrical conductivity by 0.59 mS/cm was reached for cement paste modified by MWCNT dispersion in the dosage of 0.5% by weight of cement.

The experimental rheological flow curves are presented in Fig. 7 and Fig.8 after 5 and 120 min of testing, respectively. The yield stress (τ_0) and plastic viscosity ($\mu_{pl.}$) were determined in the course of linear approximation of flow curve (dependence between shear stress (τ) and shear rate (γ) in the range from 0.1 to 100 s^{-1} based on Bingham model. The Bingham model is more widely used model for description of flow behaviour of cement systems, which is expressed by Equation 1:

$$\tau = \tau_0 + \mu_{pl} \cdot \gamma \quad , \qquad (1)$$

where: τ - shear stress, Pa;
τ_0 - yield stress of the cement paste, Pa;
$\mu_{pl.}$ - plastic viscosity of the cement paste, Pa·s;
γ - shear rate, s^{-1}.

Fig.7: Flow curves of nanomodified cement pastes after 5 min of mixing.

The introduction of MWCNT dispersion changes the flow behaviour of cement pastes. The increase of shear stress and plastic viscosity of nanomodified cement pastes is observed in Fig. 7 in the range of shear rate from 0.1 to 100 s^{-1} for 5 min after mixing. The maximum increase of shear stress was identified for cement paste modified by MWCNT

dispersion in dosage 0.25% by weight of cement. The shear-thinning behaviour takes place in the course of modification of cement paste by MWCNT dispersion. At the same time, as it seen in Fig. 8, shear stress and plastic viscosity are not changed for cement pastes in the range of shear rate from 0.1 to 100 s^{-1} for 120 min after mixing for different dosage of MWCNT.

Fig.8: Flow curves of nanomodified cement pastes after 120 min of mixing.

The equations of cement pastes flow behavior according to Bingham model were derived and presented in the Fig. 7 and Fig. 8 together with flow curves of pastes with different dosage of MWCNT dispersion. The yield stress and plastic viscosity values for cement pastes with different dosage of MWCNT for 5 and 120 min after mixing were determined and presented in Table 4.

Tab.4:Values of plastic viscosity and yield stress for nanomodified cement pastes

Dosage of MWCNT dispersion, %	After 5 min		After 120 min	
	Yield stress, Pa	Plastic viscosity, Pa·s	Yield stress, Pa	Plastic viscosity, Pa·s
0	13.90	1.433	12.22	2.507
0.125	11.71	1.569	5.934	2.568
0.25	11.05	1.707	10.76	2.561
0.5	9.636	1.857	10.95	2.536

The maximum decrease in yield stress for 5 min after mixing by 30.7% is observed for cement paste modified by MWCNT dispersion in dosage 0.25% by weight of cement.

The maximum increase of plastic viscosity for 5 min after mixing by 29.6% was establish for cement pastes with MWCNT dispersion in the dosage 0.25% by weight of cement.

4. Zusammenfassung/ Conclusions

The following conclusions are drawn in this study:

1. The MWCNT dispersion for modification of cement pastes with average particle diameter up to 294 nm was obtained in the course of research. The duration of ultrasonication about 6 min, the power equal to 400W was established as optimal parameter of nano dispersion homogenization.

2. The obtained MWCNT dispersion showed the stability for 1 month of storage. The average diameter after 1 month of storage did not increase and was equal to 270.3 nm.
3. The pH level and electrical conductivity of MWCNT dispersion changes in the range from 8.89 to 8.02 and from 2.00 to 2.75 mS/cm, respectively, during the 1 month of storage. The changes in pH and electrical conductivity of MWCNT dispersion during the storage can be caused by physico-chemical interactions between MWCNT and water molecules.
4. The pH level of nanomodified cement pastes are not changed, the maximum increase of electrical conductivity by 0.59 mS/cm was reached for cement paste modified by MWCNT dispersion in the dosage of 0.5% by weight of cement.
5. The introduction of MWCNT dispersion changes the flow behaviour of cement pastes for 5 min after mixing. The MWCNT dispersion does not influence significantly on rheological behavior of cement paste for 120 min after mixing.
6 The maximum decrease in yield stress for 5 min after mixing by 30.7% is observed for cement paste modified by MWCNT dispersion in dosage 0.25% by weight of cement. The maximum increase of plastic viscosity for 5 min after mixing by 29.6% was established for cement pastes with MWCNT dispersion in the dosage 0.25% by weight of cement.

Literatur/
References

[1] Sobolkina, A.; Mechtcherine, V.; Khavrus, V.; Maier, D.; Mende, M.; Ritschel, M.; Leonhardt, A.: Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix, Cem. and Concr. Comp. 34 (2012), pp. 1104-1113

[2] Konsta-Gdoutos, M.S.; Danoglidis, P.A.;Falara, M.G.; Nitodas, S.F.: Fresh and mechanical properties, and strain sensing of nanomodified cement mortars: The effects of MWCNT aspect ratio, density and functionalization, Cem. and Concr. Comp. 82 (2017), pp. 137-151

[3] Wang, B.; Han, Y.; Liu, S.: Effect of highly dispersed carbon nanotubes on the flexural toughness of cement-based composites, Const. and Build. Mat. 46 (2013), pp. 8–12

[4] Xu, S.; Liu, J.; Li, Q.: Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste, Const. and Build. Mat. 76 (2015), pp. 16–23

[5] Isfahani, F.T.; Li, W.; Redaelli, E.: Dispersion of multi-walled carbon nanotubes and its effects on the properties of cement composites, Cem. and Concr. Comp. 74 (2016), pp.154-163

[6] Jarolim, T.; Labaj, M.; Hela, R.; Michnova, K.: Carbon nanotubes in cementitious composites: dispersion, implementation, and influence on mechanical characteristics, Adv. in Mat. Sci. and Eng. (2016), Article ID 7508904, 6 p

[7] Cui, X.; Han, B.; Zheng, Q.; Yu, X.; Dong, S.; Zhang, L.; Oua, J.: Mechanical properties and reinforcing mechanisms of cementitious composites with different types of multiwalled carbon nanotubes, Composites: Part A 103 (2017), pp. 131–147

[8] Chen, S. J.; Zou, B.; Collins, F.; Zhao, X.L.; Majumber, M.; Duan, W.H.: Predicting the influence of ultrasonication energy on the reinforcing efficiency of carbon nanotubes, Carbon 77 (2014), pp. 1-10

[9] Zou, B.; Chen, S. J.; Korayem, A.H.; Collins, F.; Wang, C.M.; Duan, W. H.: Effect of ultrasonication energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement Pastes, Carbon 85 (2015), pp. 212-220

[10] Figueiredo, D.T.R.; Correia, A.A.S.; Hunkelerc, D.; Rasteiro, M. G.B.V.; Surfactants for dispersion of carbon nanotubes applied in soil stabilization, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 480 (2015) pp. 405–412

[11] Hongyu, S.; Binmeng, C.; Bo, L.; Shengwen, T.; Zongjin, L.: Influence of dispersants on the properties of CNTs reinforced cement-based materials, Construction and Building Materials 131 (2017), pp. 186–194

[12] Dua, M.R.; Jing, H.W.; Duan, W.H.; Han, G. S., Chen, S. J. Methylcellulose stabilized multi-walled carbon nanotubes dispersion for sustainable cement composites, Construction and Building Materials 146 (2017), pp. 76–85

Ansprechpartner/ Autors:

Dr.-Ing.Gintautas Skripkiunas
Vilnius Gediminas Technical
University Sauletekio 11
LT-10223 Vilnius
gintautas.skripkiunas@vgtu.lt

PhD student
Ekaterina Karpova
Vilnius Gediminas
TechnicalUniversity
Sauletekio 11
LT-10223 Vilnius
ekaterina.karpova@vgtu.lt

PhD student
MindaugasMacijauskas
Vilnius Gediminas Technical
University Sauletekio 11
LT-10223 Vilnius
mindaugas.macijauskas@vgtu.lt

DSc. GrigoryYakovlev
Kalashnikov Izhevsk State
Technical University
Studenceskaya 7
426069 Izhevsk
gyakov@istu.rui@vgtu.lt

Bauer, Otto und Wolter, Albrecht

Bestimmung des Sulfit-/Sulfatverhältnisses in Absorbentien aus der trockenen Rauchgasreinigung mittels STA-MS

1. Einleitung

Der Anteil des aus Kohleverbrennung gewonnenen Stroms in Deutschland nimmt immer mehr ab. Während bei der Braunkohleverstromung nur ein geringer Rückgang in den letzten zehn Jahren zu beobachten war, hat sich der Anteil des Steinkohlenstromes halbiert [1]. Damit verbunden wird auch immer weniger REA-Gips gewonnen. Der Rückgang dieses wichtigen Sekundärrohstoffes ist für die Baustoffindustrie bedenklich. Zwar könnte der entfallene Anteil durch Naturgips ersetzt werden, jedoch ist mit Blick auf die heutige Zeit der Vorlauf zur Genehmigung neuer Abbaugebiete langwierig und mit vielfältigen Problemen verbunden. Um einerseits die Produktionssicherheit garantieren zu können und andererseits die hohe Qualität der Gipsbauprodukte sicherzustellen, müssen auch andere, bisher ungenutzte Sekundärrohstoffquellen, eingebunden werden. Dazu zählen beispielweise die REA-Gipse auch aus Anlagen der trockenen Rauchgasreinigung.

Im Gegensatz zu Großkraftwerken, welche meist über eine nasse Rauchgaswäsche verfügen, und letzten Endes sehr reines Dihydrat erzeugen, sind bei der trockenen Rauchgasreinigung vielfältige Verfahren im Einsatz. Sehr gängig ist beispielweise die Eindüsung von Kalkmilch, wobei der Prozess oft so gesteuert wird, dass ein nahezu trockenes Produkt am Ende erhalten wird. Es gibt aber auch klassische Absorptionsverfahren, welche auf Basis einer Durchleitung der zu reinigenden Gase über ein Festbett oder in einer Wirbelschicht arbeiten. All diesen Verfahren ist gemein, dass sie kein reines Dihydrat am Ende liefern, sondern je nach Bedingungen und Prozessführung eine Mischung aus $CaSO_4$-Dihydrat,-Halbhydrat oder sogar Anhydrit. Des Weiteren liegt eine Mischung aus Calciumsulfat und auch Calciumsulfit($CaSO_3$) vor. Voraussetzung hierfür ist natürlich, dass Absorbentien auf Basis von Calciumhydroxid, in seltenen Fällen ebenso Calciumoxid, zum Einsatz kommen. Eine trockene Rauchgasreinigung auf Basis von Natriumbicarbonat (fernerhin Natron-, Soda- oder nur Bicarbonat-Verfahren genannt) erzeugt selbstverständlich die entsprechenden Natriumsulfate bzw. sulfite, welche nicht Gegenstand dieses Beitrages sind.

In der Vergangenheit gab es Probleme durch den Einsatz von REA-Gipsen mit Calciumsulfitanteil in Baustoffen. Als ein Beispiel seien hier nur die sogenannten „Bröselsteine“ erwähnt [2]. Durch die sehr langsame Umwandlung des Sulfites ins Sulfat unter Volumenzunahme kam es zu Rissbildung und damit verbunden zu sehr

teuren Sanierungsmaßnahmen. Daher ist es zwingend, dass Baustoffhersteller potentiell fehlerbehaftete Produkte unter allen Umständen zu vermeiden suchen.

Mit einer entsprechenden Analytik könnten jedoch auch Stoffströme aktiviert werden, welche aufgrund der genannten Problematik und analytischer Unsicherheiten bisher unberücksichtigt blieben. Die in diesem Beitrag vorgestellte Analysenmethode soll hierzu einen Lösungsansatz darstellen.

2. Simultane Thermoanalytik mit Massenspektrometrie (STA-MS)

Grundsätzlich wäre eine gute Standardmethode zur Detektion verschiedener mineralischer Phasen die Röntgenbeugung (XRD), optimalerweise in Kombination mit einer Rietveld-Verfeinerung zur quantiativen Bestimmung selbiger Anteile. Eine große Problematik ist jedoch die Erfassung amorpher Anteile mit der genannten Methode. Somit entfällt die XRD als sichere, quantitative Nachweismethode.
Aus dem Bereich der Kalkanalytik sind jedoch thermogravimetrische Methoden bekannt und gängig. So ist die Messung bis 1000 °C von Kalkhydraten zur Bestimmung der Anteile an Restfeuchte, Kristallwasser und Kohlenstoffdioxid eine gut erprobte Standardanalyse. Da am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe ein Gerät der Firma Netzsch vorhanden ist, an dem bis 1500 °C gemessen werden kann, lag es nahe die Überprüfung der aus der trockenen Rauchgasreinigung erhaltenen Proben mit dieser durchzuführen. Weil die Literatur [3] jedoch eine Überschneidung der Zersetzungsbereiche des Calciumcarbonates sowie des Calciumsulfites nahelegt, muss der Geräteaufbau über eine zusätzliche Identifikation der Gasspezies im Thermogramm ergänzt werden. Dies ist die Erweiterung um ein Massenspektrometer, welches die Zersetzungsgase absaugt und anschließend anhand ihrer Massenfragmente eine Zuordnung erlaubt.

Folgendes sind die Kenndaten der verwendeten STA-MS „STA 409 PC – MS 403 C Aëolos II“ [4]:

Temperaturbereich:	Raumtemperatur – 1500 °C
Wägebereich:	18 g
Auflösung:	2 µg
Heizraten:	0,1 – 50 K/min
Atmosphären:	Oxidierend (Umgebungsluft) oder Schutzgas
Ionenquelle:	Cross Beam
Detektor:	Faraday/SEM (Channeltron)
Massenbereich:	1 – 300 amu

Schon an dieser Stelle sei gleichwohl erwähnt, dass entgegen der einschlägigen Literatur die Abbaustufen von Calciumcarbonat und Calciumsulfit zwar nahe

aneinander liegen, dessen ungeachtet aber nicht ineinander übergehen und daher getrennt betrachtet werden können.

3. Gasabsorptionsanlage

Um vergleichende Untersuchungen zu ermöglichen, wurde eine spezielle Anlage am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe verwendet, mit der verschiedene Gase gemischt, temperiert und bei Bedarf auch mit entsprechender Restfeuchte versehen werden können. An dieser Anlage können unterschiedliche Proben auf ihr Absorptionsverhalten hin untersucht werden bzw. dienten die jeweiligen Rückstände im Anschluss der Analytik in der STA-MS.

Für die in diesem Beitrag durchgeführten Messungen wurden ausschließlich Stickstoff (N_2), synthetische Luft (N_2/O_2) sowie Schwefeldioxid (SO_2) verwendet. Zusätzlich wurde das gemischte Prüfgas auf eine definierte Feuchte eingestellt.

Über die geeichten MFC (mass flow controller) kann per Software der Gasfluss von 0 – 24 l/h in 0,1 l/h-Schritten eingestellt werden. Beim Schwefeldioxid liegt der maximale Durchfluss schon bei 2,4 l/h. Die Temperatur des Heizmantels kann bis 300 °C eingestellt werden. Mittels eines Thermofühlers im Glasrohr unter dem Reaktionsraum wird die Zieltemperatur in diesem überprüft. Bei der Vorwärmung des Gasgemisches zum beheizten Reaktionsraum sind maximal 250 °C möglich. Hierbei wurde auf eine separate Kontrolle mittels eigenem Thermofühler verzichtet.

Das Gasanalysesystem der Firma Ansyco bestand neben einem Mehrkomponenten FT-IR-Analysator „Gasmet®“ aus einer Gastemperierungseinheit, welche die Messproben auf 180 °C einstellt und gezielt in den Analysator eindosiert. [4]

Der Aufbau der Anlage stellt sich wie folgt dar:

Abbildung 1: Anlagenschema

Die eingesetzten Reaktionsrohre bestehen aus Quarzglas sind 16 cm lang und verfügen über unterschiedliche Durchmesser von 1-3 cm. Dabei ist im unteren Drittel eine Glasfilterfritte der Porositätsklasse 3 eingesetzt, auf welcher die zu untersuchende Probe aufliegt.

Die Untersuchung einer Probe wurde nach folgendem Verfahrensablauf durchgeführt. Nach Inbetriebnahme der Anlage wurden Gasvorwärmung und Ofenheizmantel auf die jeweilige Zieltemperatur eingestellt. Danach wurde die Probe in den Glasreaktor eingewogen, in den Heizmantel eingesetzt und mit zwei Schliffklammern an den Glasrohrenden befestigt. Der Reaktionsraum wurde anschließend fest in den Heizmantel eingehüllt. Die Gaszufuhr des Ofens wurde in den Bypass-Modus versetzt. Da die Gasanalysatorsysteme auch vorgeheizt werden mussten, wurden diese ebenfalls in Betrieb genommen. Sobald die Messsysteme betriebsbereit waren, wurde die entsprechende Rohgaszusammensetzung mit Stickstoff, synthetischer Luft und Schwefeldioxid eingestellt und die Messgaszusammensetzung über den Bypass überprüft. Sowie die Zielgröße erreicht war und der Heizmantel den Reaktorraum auf die gewünschte Temperatur erwärmt hatte, wurden die Dreiwegeventile vom Betriebsmodus Bypass auf den Probenraum umgestellt.
Je nach ursprünglicher Ausgangskonzentration an SO_2 wurde die Probe solange begast, bis sich ein entsprechender Endwert eingestellt hatte. Dies wurde grafisch während der gesamten Messprozedur protokolliert. Ein Durchbruch des Prüfgasstromes über das Erreichen des ursprünglichen Schwefeldioxidwertes konnte

bei keiner Probenuntersuchung erreicht werden. Nach dem Erlangen des äquivalenten Endwertes wurde wieder auf den Bypass-Modus zurückgestellt, um die anfängliche Messgaszusammensetzung zu überprüfen [6].

4. Ergebnisse

Zunächst einmal sollte die Untersuchungsmethode mittels STA-MS mit einer geeigneten Calciumsulfat-Dihydrat Feinchemikalie validiert werden. Hierzu wurde eine Probe (10 mg) von Raumtemperatur bis ca. 1500 °C mit einer Heizrate von 10 K/min in der STA-MS hochgeheizt und die Gasströme für Wasser sowie Schwefeldioxid aufgezeichnet. In Abbildung 2 wurde zusätzlich die DTA-Kurve mit ausgegeben. Alle Messungen wurden unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Dies ist nötig, da das oxidationsempfindliche $CaSO_3$ sonst leicht zum entsprechenden Sulfat umgesetzt wird und die Ergebnisse massiv verfälschen kann.

Abbildung 2: Thermogramm $CaSO_4 * 2\ H_2O$

Die Auswertung erfolgt auf Basis der Tangentenmethode nach MARSH [7]. Im Verlauf der DTA-Kurve kann eindeutig die Umwandlung vom Dihydrat zum Halbhydrat festgestellt werden. Weiterhin ist die Überschneidung mit dem Wasserpeak im Ionenstrom klar zu erkennen. Diese Umwandlung ist bei ungefähr 180 °C abgeschlossen. Ab 1200 °C beginnt die Zersetzung des Sulfates, welche bei ca. 1400 °C abgeschlossen ist. Es verbleibt reines Calciumoxid. Ferner sind in der DTA-

Kurve die Umwandlungen der verschiedenen Modifikationen des Calciumsulfates zu erkennen. [8,9]

Berechnet man den Massenverlust der einzelnen Abbaustufen und vergleicht diesen mit den gemessenen Ergebnissen ergeben sich folgende Werte:

Tabelle 1: Vergleich Abbaustufen

	berechnet	gemessen
Wasseraustritt	21,0 %	19,1 %
SO_2-Freisetzung	37,0 %	37,2 %
Sauerstoff (mit SO_2-Stufe)	9,0 %	9,3 %
Restmasse	33,0 %	33,5 %
Differenz		0,9 %

Auf eine ähnliche ausführliche Darstellung für das Calciumsulfit wird an dieser Stelle verzichtet. Da Calciumsulfit nicht als ausreichend reine Feinchemikalie zu erwerben war, wurde dieser Stoff selbst hergestellt und geprüft. Der Zersetzungsbereich liegt bei ungefähr 950-1150 °C. Näheres dazu in [6].

Abbildung 3: Thermogramm Kalkhydrat (Absorption bei 80 °C – 9 % Feuchte)

Abbildung 3 zeigt das Thermogramm eines Kalkhydrates, welches bei 80 °C und 9 % absoluter Feuchte im Messgas bei ca. 1500 ppm SO_2-Konzentration für ungefähr drei Stunden der Absorption ausgesetzt war. Die Einstellungen an der STA-MS waren gleich zu den zuvor genannten bei einer Einwaage von 100 mg. Die erhaltene Restmasse betrug 65 %.

Klar erkennbar sind die Abbaustufen in denen das physikalisch gebundene Wasser sowie das Kristallwasser entweicht. Die zweite, dominierende Stufe stellt dabei das Wasser aus der Zersetzung des übriggebliebenen Calciumhydroxid dar. Die dritte Massenabnahme zeigt den Verlust an CO_2. Der kleine Doppelpeak ist höchstwahrscheinlich bedingt durch eine kleine Beimengung an Magnesiumcarbonat im hier vorliegenden technischen Kalkhydrat. Die vierte Abbaustufe ist der Zersetzung des Calciumsulfites zuzuordnen. Sie beginnt bei ca. 900 °C und endet bei 1050 °C. Diese Stufe im Thermogramm ist deutlich größer als die letzte Massenänderung, in der sich die Zersetzung des Sulfates ereignet. Insgesamt ist eindeutig zu erkennen, dass sich jede einzelne Abbaustufe klar von den ihr benachbarten abtrennen und mittels der zusätzlichen MS-Daten unzweideutig identifizieren lässt. Weiterhin kann festgestellt werden, dass Einiges an Calciumhydroxid im Absorptionsprozess ungenutzt bleibt und erheblich mehr Calciumsulfit als Sulfat gebildet wurde.

Abbildung 4: Thermogramm Kalkhydrat (Absorption bei 200 °C – Trocken)

Abbildung 4 zeigt das Thermogramm eines Kalkhydrates, welches bei 200 °C unter trockenen Messbedingungen bei ca. 1500 ppm SO_2-Konzentration für ungefähr drei Stunden der Absorption ausgesetzt war. Die Einstellungen an der STA-MS waren gleich zu den zuvor genannten bei einer Einwaage von 25 mg. Die erhaltene Restmasse betrug 60 %.

Zunächst fällt auf, dass die erste Abbaustufe deutlich kleiner ausfällt als bei dem Thermogramm in Abbildung 3. Berücksichtigt man die höhere Temperatur sowie das Fehlen von Feuchte während des Absorptionsprozesses des Kalkhydrates, so kann davon ausgegangen werden, dass das freiwerdende Wasser aus dem Kristallwasseranteil des Calciumsulfates resultiert. Die Abbaustufe des

Calciumhydroxides ist jedoch kleiner, was für eine bessere Ausnutzung des Absorbens spricht. Die beiden Zersetzungsstufen mit freiwerdendem Schwefeldioxid sind im Vergleich zum vorherigen Thermogramm allerdings größer. Dieses bestätigt die erwähnte bessere Umsetzung ebenfalls. Gleich bleibt weiterhin der höhere Anteil an gebildetem Calciumsulfit gegenüber dem Sulfat. Die thermische Zersetzung des Sulfites setzt etwas früher ein. So sind erste SO_2-Spuren im MS bereits ab ca. 860 °C zu erkennen. Das Ende bleibt gleichfalls bei 1050 °C wie im Beispiel zuvor. Erste Anzeichen des Sulfatzerfalles werden ab 1200 °C sichtbar. Somit ist abschließend festzustellen, dass die klare Identifikation und Trennung des Calciumsulfates neben Calciumsulfit ebenso bei erhöhten Anteilen eindeutig möglich ist.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeiten am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe konnte eine Prüfmethodik entwickelt werden, welche eindeutig einen quantifizierbaren Nachweis über ggf. auch nur geringe Calciumsufit-Gehalte in einer kalkbasierenden Probe erbringt. Dabei ermöglicht die Analyse mittels STA-MS in diesem Zusammenhang außerdem die Bestimmung des ungenutzten Anteiles an Calciumhydroxid an einer Probe aus der trockenen Rauchgasreinigung sowie die Bestandteile an weiteren eingebundenen Gasen, wie beispielsweise Kohlenstoffdioxid.

Literatur

[1] AG Energiebilanzen e.V.: *Strommix – Stromerzeugung nach Energieträgern 1990 – 2017*, (Stand Februar 2018), unter: https://ag-energiebilanzen.de/4-0-Arbeitsgemeinschaft.html (abgerufen am 23.05.2018).

[2] Wittneben, U.: *Untersuchungen zu Raumbeständigkeitsprüfungen als Beurteilungskriterium von Kalken für die Kalksandsteinherstellung*, Forschungsvereinigung Kalk-Sand eV – Hannover, **1988.**

[3] Gmelin: *Handbuch der anorganischen Chemie*, Sys.-Nr. 28 Ca, B, **1961.**

[4] Netzsch-Gerätebau GmbH: *Bedienungsanleitung STA 409 PC und MS 403 Aëolos II*, Selb **2006.**

[5] Analytische Systeme und Componenten (ansyco) GmbH: *Bedienungsanleitung GASMET FT-IR GAS Analysatoren & Calcment Software*, Karlsruhe, **2011.**

[6] Bauer,O: *Entwicklung eines kalkhydratbasierenden Granulates zur trockenen Rauchgasreinigung in der Seeschifffahrt*, Diplomarbeit, TU Clausthal, **2014.**

[7] Marsh, B.K.: *Relationship between engineering properties and microstructural characteristics of hardened pastes containing pfa as a partial cement replacement*, Dissertation, Hatfield Polytechnic and Cement and Concrete Association, **1984.**

[8] Schwiete, H.E.; Knauf, A.N.: *Alte und neue Erkenntnisse in der Herstellung und Anwendung der Gipse*, Merziger Druckerei und Verlag, **1969**

[9] Syndicat National des Industries du Platre: *Le Plâtre: physico-chimie, fabrication et emplois*, Eyrolles, **1982**

Ansprechpartner

Dipl.-Chem. Otto Bauer Otto.Bauer@tu-clausthal.de
Technische Universität Clausthal
Institut für Nichtmetallische Bindemittel
Zehntnerstraße 2A / Gebäude A3
38678 Clausthal Zellerfeld

Raisa F. Runova, Igor I. Rudenko, Oleksandr P. Konstantynovskyi, Oles' V. Lastivka

PLASTICIZING EFFECT OF SURFACTANTS IN MORTARS AND CONCRETES BASED ON ALKALI-ACTIVATED CEMENTS

1. Indroduction

Application of alkaline cements or alkali-activated cements (AACs) provides high performance concretes in the view of efficient application of raw materials and energy. Priority in development of such cements belongs to V.D. Glukhovsky [1, 2]. His scientific school governed by P.V. Krivenko proposed principles of AAC's compositions [3, 4], which underlay the National standard of Ukraine DSTU B V.2.7-181:2009 [5] for practical use. There are five types of AACs depending on their composition (% by mass of aluminosilicate components): I – granulated blast-furnace slag (GBFS) (90-100), II – portland cement clinker (100), III – fuel fly-ash or basalt (36-80), IV – GBFS (36-89), V – GBFS and fuel fly-ash in total (90-95). Thus the basic factor in AAC composition can be considered the part of GBFS that changing from 0 % (type II) to 100 % (type I) in aluminosilicate component of cement. Compounds of alkaline metals are considered as AAC structurization components, which contents depend on AAC type. Sodium lignosulphonate (LST) is indispensable component of AAC based on GBFS for ensuring of satisfactory setting time and strength of the cements [5, 6].

It is necessity in chemical admixtures application to obtain modern concretes and mortars. However modification of AAC by known chemical admixtures has certain features connected with risk of their structure degradation in hydration medium of AAC due to alkaline hydrolysis (saponification) [7, 8, 9]. The emergence and speed of this process are determined first of all by AAC's composition including nature (group) of alkaline component [10].

For one's turn the efficiency of surfactants as admixtures is caused by their surface activity and depends on molecular mass and adsorption.

Compatibility of AACs with aliphatic organic compounds (polyols, polyethers, ethoxylated fat alcohols, salts of carbon acids etc.) as surfactants with plasticizing effect was demonstrated [11, 12]. Nomenclature enlargement of plasticizers, which are effective in concretes and mortars based on AACs, demands continuation of investigations in view of surfactant's nature features.

The purpose of the paper was to determine the substantiate effectiveness of the chemical types' of plasticizers in concretes and mortars based on AACs with different compositions.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Aluminosilicate components of AACs (% by mass): portland cement clinker (CaO – 66,15; SiO_2 – 22,61; Al_2O_3 – 5,29; Fe_2O_3 – 3,93; MgO – 0,84; Na_2O – 0,15; K_2O – 0,98;

SO_3 – 0,50) and GBFS (CaO – 47,30; SiO_2 – 39,00; Al_2O_3 – 5,90; Fe_2O_3 – 0,30; MgO – 5,82; MnO – 0,50; SO_3 – 1,50).

Alkaline components of AACs: sodium silicate pentahydrate $Na_2SiO_3{\cdot}5H_2O$ (SSP) and sodium carbonate ash Na_2CO_3 (SC).

Calcium sulfate in modification of hemihydrate $CaSO_4{\cdot}0{,}5H_2O$ (CS) was used as setting *retarder,* density 2,7 g/cm³.

Plasticizers: «JK-04PP» based on polycarboxylate esters (PC), «JIANKAI» (Chine); sodium lignosulphonate (LST), «Borrespers» (Norway); «Melflux PP100F» based on modified polyethylene glycol (PEG-M), «SKW Polymers» (Germany); PEG-400 based on polyethylene glycol (PEG), «Dow Chemical» (Germany); «Triameen Y12D» based on acyclic polyamine (APM), «AkzoNobel» (Netherlands).

2.2. Experimental Process

The research was realized in two stages.

The first stage. Stability of plasticizers' molecular structure in hydrated medium of AACs with different content of GBFS was investigated by means of infrared spectroscopy (IR) by Specord *75* IR (Germany).

Five compositions of AAC were used:
– # 1 (clinker – 97,6 %, SSP – 2,4 % (0,7 % on Na_2O)) – AAC type II (alkali-activated portland cement, AAPC);
– # 2 (clinker – 67,0 %, GBFS – 30,1 %, SC – 2,9 % (1,7 % by Na_2O)) and # 3 (clinker – 66,7 %, GBFS – 30,0 %, SSP – 3,3 % (1,0 % by Na_2O)) – AAC type IV (alkali-activated slag portland cement, AASPC);
– # 4 (GBFS – 95,2 %, SC – 4,8 % (2,8 % by Na_2O)) and # 5 (GBFS – 94,3 %, SSP – 5,7 % (1,7 % by Na_2O)) – AAC type I (alkali-activated slag cement, AASC);

AACs with specific surface 450 m^2/kg (by Blaine) were produced by mixing of their components in laboratory "HOBART" mixer. The cements were modified by the admixture based on ethylhydroxysiloxane polymer (0,04 %) for intensification of grinding and to prevent absorption of water from air as well as for maintaining of AACs performances.

The specimens for IR tests were obtained from cement pastes with one of the mentioned plasticizers (10 % by AAC's mass) at water-to-cement ratio = 0,4. After 7 d hardening at normal conditions (t= 20±2 °C, RH= 95±5 %) the specimens were dried at t= 40 °C to constant mass and grinded for full passing through the sieve 0,08 mm.

The second stage. Dry mixes for anchoring and ready-mixed concretes based on AACs were modified by admixtures most effective in high alkaline medium (see *first stage*).

Slump of fresh concrete mix was determined according to EN 12350-2:1999, compressive strength - EN 12390-3:2001, consistency (flow) of fresh mortar by Vicat cone - EN 196-3:2007, tensile strength in bending and compressive strength of mortars - EN 12190:1999 and EN 196-1:2007, mortar adhesion - EN 1542:1999.

3. Results and discussion

The first stage. Changes of surfactants' molecular structure in AAC's medium are shown in fig. 1, 2, 3.

Hardened AAC was characterized by the follow phases (curves 1 - 5, fig. 1, 2, 3): anhydrous calcium silicates (450, 520, 870-880 cm^{-1}), hydrated calcium silicates (920-980, 3400-3450), combined and adsorbed water of hydrated calcium silicates (3400-3450), molecular water (1620-1650), calcium hydroxide (3620-3660).

PC admixture was defined by the effect at 1730 cm^{-1} (C=O, ester group) and 1100 cm^{-1} (C-O-C, ether group) (fig. 1a). The admixture undergoes changes in molecular structure due alkaline hydrolysis of ester groups with formation of carboxylate acids and corresponding ethers [13, 14]. The bonds at 1415 cm^{-1} and 1520-1560 cm^{-1} (COO^-, carboxylate group) confirm of molecular structure degradation because of alkaline hydrolysis. However hydrolysis was partial that is evidence by effect at 1730 cm^{-1} (curves 1 - 5). Higher destruction of PC admixture took place due to increasing content of alkaline component (by Na_2O) from 0,7 % (curve 1) to 1,7 % (curve 5) that was prescribed by increasing volume of GBFS in AAC. This effect can be confirmed by intensity of bonds at 1415 cm^{-1}, 1520 - 1560 cm^{-1} and decreasing effects at 1730 cm^{-1} and 1100 cm^{-1}.

Thus molecular structure of PC admixture is unstable in alkaline medium. The main chain with carboxylate groups adsorbs on surface of cement particles. Side chains tear from main chain due to hydrolysis of ester bonds. Agreeably plasticizing effect of PC admixture due to steric effect of side chains in AAC's medium is significantly less due to increasing of alkaline component content (by Na_2O) from 0,7 % (AAC type II) to 1,7 % (AAC type IV).

SSP caused higher degradation of PC admixture than SC, that was fixed for AAC with 1,7 % of alkaline component (by Na_2O) for compositions #5 (curve 5) and #2 (curve 2) respectively. The mentioned effect can be explained by higher *pH* value of SSP in comparison with SC in the medium, i.e. 12,6 and 11,3 agreeably. Hence stability of PC admixture's molecular structure in hydration medium of AACs depends on the content and nature of alkaline component.

LST admixture unlike to PC admixture characterizes by stable molecular structure in AAC's hydration medium. Stability of molecular structure was confirmed by the corresponding effects on all IR curves (fig. 1 b): 620, 650, 780 cm^{-1} (CH_2 bonds); 660, 1200 cm^{-1} (SO_3 groups); 1020 cm^{-1} (OH^- groups); 1100 cm^{-1} (OH alcohol groups); 1360 cm^{-1} (CH_3 bonds); 1430, 1500, 1590 cm^{-1} (substituted aromatic ring of lignin); 1630 cm^{-1} (C=C bonds in benzol ring, C=O carbonyl groups and COOH groups); 1710 cm^{-1} (C=O group of aromatic acids and COOH groups); 2910 cm^{-1} (CH_2 bonds); 3380, 3450 cm^{-1} (O-H bonds in hydroxyl, phenol, alcohol and carboxyl groups). The results concerning molecular stability of LST admixture in AAC's medium correlate with well known results [15].

a) b)

Fig.1: IR spectra of ACCs modified with the admixtures: a) PC; b) LST
1 – #1; 2 – #2; 3 – #3; 4 – #4; 5 – #5

PEG admixtures can be also characterized by stable molecular structure in AAC's medium. Characteristic effects (fig. 2 a) are as follow: 710, 2920 cm^{-1} (CH_2 bonds), 1100 cm^{-1} (C-O-C ether group) and 3620 cm^{-1} (OH^- group). PEG is nonionic surfactant without dispersible effect [1]. However this organic substance acts as dispersant after attaching to carboxyl groups of superplasticizer molecules [16] and can be adsorbed on cement after mentioned modification. Such way to increase adsorption was realized in admixture based on modified polyethylene glycol (PEG-M). Melflux PP100F is copolymer of PEG and acrylic acid, ensures much higher plasticizing effect but is unstable in high alkaline medium. This type of admixture undergoes insignificant changes in medium of AAC type II (fig.2 b, curve 1) only when the content of alkaline component in AAC is low. Effects at 1720 cm^{-1} (C=O, ester groups) confirm this fact. And the presence of effects at 1415 cm^{-1} and 1520 cm^{-1} (COO^-, carboxylate group) confirms partial hydrolysis of the admixtures. Increasing content of alkaline component (by Na_2O) from 0,7 % (curve 1) to 1,7 % (curve 5) ensures lack in stability of molecule structure, that can be confirmed by decreasing effect at 1720 cm^{-1} (ester group) and increasing effects at 1415 cm^{-1} and 1520 cm^{-1}. Destruction of the admixture in presence of SSP was higher in comparison with SC in AAC.

Dodecyl dipropylene triamine (acyclic polyamine, APM) acts as cationic surfactant regarding to AAC and is characterized by stability in high alkaline medium. The effects at 1230 cm^{-1} (C–N bonds, aliphatic amines), 1450, 2860, 2920 cm^{-1} (CH_2, CH_3), 1490 cm^{-1} (C–H, aromatic amines), 1620 cm^{-1} (N–H bond, primary amines), 3320 i 3430 (two bonds N–H, primary amines) are present on all curves.

a) b)

Fig.2: IR spectra of ACCs modified with the admixtures: a) PEG; b) PEG-M
1 – #1; 2 – #2; 3 – #3; 4 – #4; 5 – #5

Thus LST, PEG and APM are the admixtures with stable molecular structure in AAC's medium in all range of alkaline component content. PC and PEG-M admixtures are effective at low content of alkaline component, i.e. 0,7 % by Na_2O (AAC type II). Increasing of *pH* values due to alkaline component ensures significant decreasing in effectiveness of admixtures based esters as a result of hydrolysis.

Second stage. The dry mixes for anchoring application and ready-mixed concretes based on AAC were developed on the grounds of obtained regularities.

AAC type II in system «clinker – SSP – CS» was used in mortar for anchoring. AAC types I and IV in system «clinker – GBFS – alkaline component (SSP, SC) – CS» were used for ready-mixed concretes. LST admixture, 0,8 % by mass of aluminosilicate components, was used as necessary component in AAC type I and IV.

CS was used as setting retarder and to increase strength of AAC. The effectiveness of this additive in AAC was already demonstrated [6, 17]. Contents of CS were above 100 % of aluminosilicate component mass: 9,0 % and 6,5 % for AAC type II and AAC type IV agreeable.

PEG-M admixture (Melflux PP100F) was used as water-reducing admixture in mortar for anchoring. Consistency of mortar was 150 mm. The values of tensile strength in bending / compressive strength of mortars 6,6 /30,6 MPa in 1 d and adhesion 1,1 MPa were obtained.

Fig.3: IR spectra of APM in hydration medium of AAC's compositions:
1 – #1; 2 – #2; 3 – #3; 4 – #4; 5 – #5

PEG and APM admixtures were used in ready-mixed concretes. The complexes «LST – PEG» and «LST – APM» ensured consistency class changed from S1 to S3, S4 with consistency safety during 60 min; compressive strength of the modified concrete, even after 3 d, was not less than the reference one without admixtures.

4. Conclusions

It was shown that PC and PEG-M admixtures based on esters undergo degradation as a result of alkaline hydrolysis at increasing pH values that is caused by volume of alkaline component depending on GBFS content. This process is also depends on the nature of alkaline component. LST, PEG and APM admixtures are characterized by stability of molecule regardless of alkaline component content. Effectiveness of admixtures without ester bonds (LST, PEG and APM) is higher at increasing of alkaline component's content agreeably to GBFS content in AAC.

Practicability in application of admixtures according to AAC type was confirmed by properties of mortars and concretes. Thus mortar for anchoring, based on AAC type II modified with PEG-M admixture, was characterized by appropriated consistency (150 mm) and tensile strength in bending / compressive strength 6,6 /30,6 MPa after 1 day and adhesion 1,1 MPa. PEG and APM admixtures in presence of LST define changing in consistency class of fresh concrete based on AAC types I and IV from S1 to S3 (S4) and its safety during 60 min; compressive strength of modified concrete was provided at the level of non-modified analog.

References

[1] Glukhovsky, V., Rostovskaya, G.; Rumina, G.: *High strength slag-alkali cement*, 7th Int. Congr. on the Chemistry of Cements, Paris (1980), vol.III, S. 164-168

[2] Gluhovsky, V.: *Alcaline and alcalaine-alkaline-earth hydraulic binders and concretes*, 1979

[3] Krivenko, P: *Alkali-activated cements, concretes and structure: 50 years of theory and practice,* Proc. of the Symposium "Breakthrough innovations in non-traditional cements", Eindhoven (2008), S. 27-56

[4] Krivenko, P.: *Alkali-activated alumosilicates: past, present and future*, Proc. of the 4-th Meeting on Chemistry and Life, Brno University of Technology, Brno (2008), S. 1-5

[5] DSTU B V.2.7-181:2009: *Alkaline cements. Technical conditions*

[6] Lastivka O.V.: *Modificated concerts based on alkaline slag portland cement in monolith building*, PhD thesis (Eng), Kyiv, 2015

[7] Collepardi M., Grossi G., Pellizon Birelli M., Ventura G.: *Influence of D-sorbitol on the properties of binders to immobilize acid nuclear wastes*, 8th CANMET/ACI Int. Conf. on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Sorrento (Italy), 2006, S. 525-531

[8] Palacios M., Puertas F.: *Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars,* Cement and Concrete Research, 35 (2005), S.1358-1367

[9] Rudenko I., Konstantynovskyi O., Kovalchuk A., Nikolainko M., Obremsky D.: *Efficiency of redispersible polymer powders in mortars for anchoring application based on alkali activated Portland cements*, Key Engineering Materials, Switzerland, 2018, Vol. 761, S. 27-30

[10] Krivenko P., Runova R., Sanytsky M., Rudenko I.: *Alkaline cements,* Monograph, Kyiv, 2015

[11] Krivenko P., Runova R., Rudenko I., Konstantynovskyi O.: *Potential of alkali activated portland cement-based dry mixes for anchoring application*, NTCC2014: International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete, Brno University of Technology, 2014, S.123-126

[12] Krivenko, P., Runova, R., Rudenko, I., Skoryk, V., Omelchuk, V.: *Analysis of plasticizer effectiveness during alkaline cement structure formation*, EasternEuropean journal of Enterprise Technologies 4(6-88) (2017), S. 35-41

[13] Ege S., in: I. Tomo (Ed.), *Quı ́mica Orga ́nica. Estructura y Reactividad, Reverte ́*, Barcelona, 1997, S. 624

[14] Palacios M., Sierra C., Puertas F.: *Techniques and methods of characterization of admixtures for the concrete*, Mater. Construcc. 53 (269) (2003), S. 89-105

[15] Krivenko P.V., Petropavlovskii O.N.,Vozniuk G.V., Pushkar V.I.: *Cunstructive properties of the concretes made with alkali-activated cements of new generation*, First Intern. Conf. on Advances of Chemically-activated Materials (CAM' 2010 - China), 2010, Jinan, Shandong, China, S.139-146

[16] Yamada K.: *Basics Basics of analytical methods used for the investigation of interaction mechanism between cements and superplasticizers*, Cement and Concrete Research 41 (2011), S. 793-798

[17] Volodimir I. Gots, Rayisa F. Runova, Igor I. Rudenko, Oleksandr P. Konstantynovskyi, Oles' V. Lastivka: *Effect of calcium sulfate modifications on properties of alkaline cements*, 19. Ibausil, Weimar, 16-18.09.2015, S. 1-1087-1-1094

Autors:

Prof., DSc (Eng) Raisa F.Runova igor.i.rudenko@gmail.com
PhD (Eng), senior scientist Igor I. Rudenko
PhD (Eng), senior lecturer Oleksandr P. Konstantynovskyi
PhD (Eng), senior lecturer Oles' V. Lastivka

Scientific Research Institute for Binders and Materials,
Kyiv National University of Construction and Architecture
Povitroflotskii ave, 31
03037, Kyiv, Ukraine

Bakhramov* O.B., Samigov* N.A., Fischer** H.-B., Sattorov* Z.M.
*-Taschkenter Hochschule für Architektur und Bauwesen, **-Bauhaus-Universität Weimar

Feuchtegehaltuntersuchung an Calciumsulfat-Estrich mit lichtoptischen Feuchte-Sensoren

Es wurde eine feuchtediagnostische Untersuchung mit lichtoptischen Sensoren an Calciumsulfat-Estrich durchgeführt, welche mittels Lichtdurchlässigkeit stattfindet. Im Unterschied zu anderen Untersuchungen es wurde die Feuchtegehalt in verschiedener Tiefe des Bauwerkstoffes mit mehreren lichtoptischen Sensoren gemessen. Die Messungen wurden während der Erstarrung und Erhärtung von Calciumsulfat-Estrich durchgeführt.

Einleitung

Lichtoptische Messmethode bietet im Vergleich mit anderen Feuchtemessverfahren gemäß Stand der Technik einige Vorteile. Der optische Feuchtigkeitssensor ermöglicht das Monitoring der Feuchtigkeitsgehalte bzw. -verteilung im Bauteilvolumen für die Bauwerksüberwachung unabhängig von dem Mauerwerkssalzgehalt bzw. Porenlösungstemperatur. Zusammenfassend dargestellt, hat im Vergleich zur elektrischen Feuchtigkeitsdiagnostik der mittels Lichtdurchlässigkeit gemessene Durchfeuchtungsgrad nachhaltige Vorteile [1, 2, 3]:

1. Unabhängigkeit vom Salzgehalt (keine Farbenänderungen durch baurelevante Schadsalze)
2. Unabhängigkeit von der Temperatur der Porenlösung (kein relevanter Temperatureinfluss)
3. Zerstörungsarme und chemisch „reaktionsneutrale“ Messungen am Bauwerkstoff (keine Elektrodenreaktion)
4. Möglichkeit des Langzeitmonitorings.
5. Günstige Messmethode, wartungsfrei, minimalinvasiv, die keine großen Vorbereitungen und keine aufwendige Messtechnik erfordert

Das Ziel der Arbeit war es, die Feuchtegehalt eines Estrichs während der Erstarrung und Erhärtung mit lichtoptischen Feuchtesensoren zu untersuchen, um damit erste Mal Feuchtegehalt in verschiedene Tiefe mittels lichtoptische Messmethode langzeitig zu beobachten. Wichtig war die Feuchtegehalt in unterschiedliche Höhe eines

Calciumsulfat-Estrichs zu messen, welche im handwerklichen Einsatz oft zu vorkommt [1, 2, 3].

Die zurzeit im Handwerk am häufigsten angewandte Methode zur Feuchtigkeitsmessung ist Calciumcarbid-Methode - CM. Die CM-Messung ist ein Verfahren zur Feuchtigkeitsmessung von mineralischen Baustoffen. Die Reaktion von Calciumcarbid mit Wasser bildet dabei die Basis. Calciumcarbid und Wasser reagieren bei Kontakt unter Bildung von Acetylen und Calciumhydroxid.

$$CaC_2+2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2+C_2H_2$$

Das Acetylen erzeugt gewissen Druck in dem Stahlbehältnis. Anhand der CM-Tabelle kann der Feuchtigkeitsgehalt der Materialprobe in Massenprozent vom dem jeweiligen Druckwert abgeleitet werden. Die Messmethode hat den Nachteil, dass Materialproben entnommen werden müssen und ein langzeitliches Monitoring nicht möglich ist.

Lichtoptischer Feuchte-Sensor

Der Aufbau des lichtoptischen Feuchtigkeitssensors ist im Bild 1 schematisch dargestellt. Bild 2 zeigt ein Sensor ohne die Kontaktschicht [1, 2, 3].

1. Poröser Bauwerkstoff (PBW)
2. Lichtquelle (LED)
3. Fotodiode (FD)
4. Kontaktschicht (porös)
5. Elektrischer Anschluss
6. Segment Isolationswand

Bild 1: Schematische Darstellung des lichtoptischen Feuchte-Sensors [1, 2, 3]

Das Licht der Infrarot-LED wird durch die Porenfeuchtigkeit transmittiert und die Lichtintensität mit Hilfe der Fotodiode registriert. Je mehr Feuchtigkeit vorhanden ist, desto größer ist die Potenzialdifferenz an der Fotodiode. Im Labor werden die Werte jeden Sensors mit unterschiedlichen Durchfeuchtungsgraden kalibriert (Bild 3).

Bild 2: Lichtoptischer Feuchte- Sensor

Der Vorteil des neuen lichtoptischen Feuchtigkeitssensors besteht in der Integration von Lichtquelle und –empfänger in einem kompakten, robusten Gehäuse und in der Unabhängigkeit der Messung von dem Salzgehalt der Porenlösung und der Temperatur. Wie bekannt ist, sind elektrische Leitfähigkeitsmessungen bei höheren Salzgehalten nicht in der Lage, quantitative feuchtigkeitsdiagnostische Resultate zu liefern, da die Salzkonzentration den Widerstand der Lösung maßgeblich beeinflusst. Die optische Messmethode benötigt keine korrossionsanfälligen Metallelektroden und schließt ein Messergebnis verfälschende Wassersetzung (Elektrolyse) aus [1, 2, 3].

Bild 3: Kalibrierkurve eines LOF-Sensors [5]

Die Kalibrierung wurde mit deionisiertem Wasser durchgeführt. Mit dem Verdunsten wurde der PBW bei Raumtemperatur auf einen bestimmten Durchfeuchtungsgrad eingestellt und anschließend gravimetrisch kontrolliert [4, 5].

Messungen

Für den Versuch mit dem lichtoptischen Feuchtesensor wurden folgende Estrich verwendet [3]:

- Calciumsulfat-Fließestrich CAF-C25-F5 von Maxit mit 1,92 g/cm³

Die porösen Bauwerkstoffe der Estrichflächen besitzen offene Porosität ~27 %.
Im Bild 4 ist der komplette Messaufbau zu sehen. Über einen speziell für diese Untersuchungen umgebauten Multimeter DT830 wurden die Messwerte regelmäßig manuell ausgelesen. Die Stromversorgung für Lichtdiode wurde im Multimeter als integriertes Bauteil realisiert worden. Alle Sensoren wurden gleich nacheinander gemessen. Messwertaufnahme beträgt etwa 5 sek. mit dem Wertaufschreiben. Untersuchungsraum war klimatisieret mit const. Temperatur – 21 °C und relativen Luft Feuchtigkeit von ~ 55 %.

Es wurden drei lichtoptische Sensoren verbaut. Ein S1-Sensor wurde im unteren Bereich, 6,5 cm tiefe des Estrichs, zweite S2-Sensor im mittleren Bereich, in 4 cm, und dritte S3-Sensor im oberen Bereich in 0,5 cm tiefe von Oberfläche des Estrichs appliziert. Während der Untersuchungen des lichtoptischen Feuchtesensors im Estrich wurden zeitgleich die Umgebungstemperatur und Luftfeuchtigkeit gemessen. Im Bild 5 ist der Calciumsulfat-Estrich, integriert mit einer Messsonde aus drei Feuchtesensoren zu sehen.

Bild 4: Verbauung von Sensoren in unterschiedliche Tiefe [6]

a)

b)

Bild 5: a- Calciumsulfat-Estrich mit integrierten Sensoren und b-Calciumsulfat-Estrich

Im Bild 6 ist die Fotodiodenspannung als Funktion der Zeit für die Erstarrung und Erhärtung des $CaSO_4$-Estrichs zu sehen. Die Diagramme zeigen einen unterschiedlichen Verlauf während der Erhärtung. Mit Hilfe der Kalibrierkurve wurde dann der Durchfeuchtungsgrad des Estrichs bestimmt. Im Bild 7 ist die gesamte Massen-Veränderung der Estrichsprobe während der Erstarrung und Erhärtung zu sehen. Während der Untersuchungen, zwischen 250 h und 340 h wurde Estrich-Probe mit PVC-Folie dicht zu gedeckt. Die Messungen zeigen, dass in diese Zeit Feuchtesensoren S2 und S3 registrieren fast konstante Messwerte, als Sensor in der Tiefe S1. Nach der Öffnung der Probegefäß, es wird weiter die Feuchteabnahme

registriert. Die Messungen zeigen, dass die Feuchtesensoren reagieren schnell und empfindlich in Feuchteumgebung in der Probe.

Bild 6: Fotodiode-Spannung als Funktion der Zeit - Calciumsulfat-Estrich

Bild 7: Gesamte Probemasse in Abhängigkeit von der Zeit [5]

Zusammenfassung

Die Untersuchungen zeigen, dass die lichtoptischen Feuchtesensoren den Feuchtegehalt in verschiedene Tiefe besser ermitteln können als andere Messmethoden, wie elektrische oder Ultraschall. Die Sensoren können im Errichten im Estrich am gezielten

Messort appliziert werden. Somit wurde nachgewiesen, dass in verschiedene Tiefe im Estrich Feuchtegehalt unterschiedlich zeitlich verläuft. Man kann gut sehen, wie an der Oberfläche Feuchtegehalt schnelle Wasser verliert als tieferen Bereich.

Literatur

[1] Bakhramov, O., Kaps, Ch.: Unkonventionelle Charakterisierung des Porensystems von feuchtebelasteten Bauwerkstoffen durch Lichtstreuung. Optische Porosimetrie, Bauphysik, Heft 2, April 2005, S. 95-101

[2] Bakhramov O.: Lichtoptische und Impedanzspektroskopische Charakterisierung von offenporigen, feuchte- und salzhaltigen Bauwerkstoffen“, Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, 2009, Weimar, (Eigen-)Verlag,

[3] Bakhramov, O., Kaps, Ch., Höhn, P., Hohle, I.: Prototype application of photo-optical moisture sensors – Prototypische Anwendung von lichtoptischen Feuchte-Sensoren, BFT International, BV GmbH, Oktober, 2011, S. 16-25

[4] Bakhramov O.: Untersuchungen des Porenvolumens von Bauwerkstoffen mittels lichtoptischer Methode, Europäischer Sanierungsbuch 2010, Februar 2010, S.153-165, ISBN:978-3410-175216

[5] Bakhramov O., Kaps Ch., Samigov N.: Lichtoptischer Feuchte-Sensor und seine Anwendung, IBAUSIL-2015.Internationale Baustofftagung, Weimar, September, 2015, 2- Band, S. 1121-1126

Petropavlovskaya, V.; Novichenkova, T.; Buryanov, A.; Petropavlovskii, K.

INFLUENCE OF ACTIVATED OF PEAT ASH ON THE PROPERTIES OF CEMENT

Abstract

High-calcium fly ash is of considerable current use. Fly ash - industrial waste from the burning of hard coal. This is due to its low activity and heterogeneity of the composition. Work is devoted to application peat is malicious the Tver area in manufacture of building materials on the technologies protecting energy. The opportunity of alkaline activation of peat ashes is considered.

Introduction

The use of fuel ash and slag generated during the combustion of solid fuels at thermal power plant in the production of many building materials has been studied by both Russian [1,2] and foreign scientists [3,4].
The European standardization base includes a separate European Norm EN 450, which recommends its use in modern cements and concretes [5]. However, dry fly ash, formed from the combustion of coal, is recommended for use. Cements for general construction, where fly ash is considered as the main component in certain types of cements (CEM II, CEM V), defines as fly ash as "pulverized particles from exhaust gases of aggregates in which fine coal is burned". In Russia, the majority, where the bulk of ash and slag wastes are formed, use hydraulic removal, which reduces the efficiency of its use in the construction industry. In addition, a sufficient number of regions of Russia as fuel at power plants use not coal, but peat, which differs significantly in properties from coal.
Therefore, the use of peaty ashes [6], as raw material that has not found its owner, is doubly relevant. On the one hand, this solves the issue of creating resource and energy-saving technologies and increasing the efficiency of cements and concrete. The use of ash makes it possible to improve the properties of cements, bricks, cellular and heavy concrete products, lightweight aggregates, and the quality of road construction.
And on the other hand it solves environmental problems. In the dumps of thermal power plants in Russia, more than 1.5 billion tons of ash-and-slag wastes are accumulated with an annual increase of 22-50 million a year, depending on the average annual temperature, and their utilization rate ranges from 3 to 14 percent. Dumps occupy significant areas, the presence of ash disposal is a source of dusty adjoining urban areas.

Materials and methods

The work is devoted to the study of the possibility of using peat ash as components of composite cements and building mixtures on their basis. The studies used the ash of hydraulic removal of the Tver Power Plant-4, obtained by burning peat. Its genesis makes it difficult to use known technologies, which led to additional research on the possibility of its use.
Peat ash from the Tver Power Plant-4 was used in the work. Its properties are given in Tables 1, 2.

Table 1
Physical and technical characteristics of ash of the Tver Power Plant-4

№ p/p	Name of the characteristic, unit of measure	Index
1	Humidity, %	2,8
2	Bulk density, kg/м^3	1120
3	True density, kg/м^3	2250
4	Specific surface in PSC, м^2/kg	87
5	Loss on ignition, %	5,23

The possibility of alkaline activation of ash for its use as an active mineral additive in solutions and concretes was evaluated by determining its solubility in a neutral and alkaline medium. As an alkaline medium, a saturated solution of building lime was used, as drinking water as a neutral medium.

Table 2
Chemical composition of ashes of the Tver Power Plant-4

Content of basic oxides, %							
SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO+ MgO	SO_3	P_2O_5	Na_2O+K_2O	p.p.p.
49,8	10,2	14,4	1,17	-	-	1,39	2,14

The initial peat ash of the Power Plant-4 was studied in the form of a powder obtained by sieving on standard sieves, as well as grinding in a laboratory ball mill. The fineness of grinding ranged from 260 to 390 m^2 / kg by the PSC.
The activation of the ash was evaluated from the change in its solubility in an alkaline and neutral medium. The solubility of the ash was determined from the composition of the precipitate obtained after filtering the aqueous suspension of peat ash. The precipitate on the de-impregnated paper filter was dried in a drying oven to constant weight and then ground in a porcelain mortar.
The analysis of the chemical composition using an energy dispersive OX - 2000 microanalyzer and a scanning electron microscope CamScan was carried out on the obtained preparations.
To assess the kinetics of ash solubility, the solubility of various fractions of unmilled ash was ground and ground to different tints. The effect of ash activation on the physical and mechanical properties of ash-and-cement mortars was studied on standard samples with 4x4x16 cm beads. Portland cement M400, ground ash with a specific surface equal to 260 m2 / kg and river Volga sand sifted through a No. 5 sieve were used for the production of ash-cement solutions. The detached dry materials were mixed in a dry form until a uniform medium was obtained, then they were closed with water or a saturated solution of lime. The consistency of the solution was checked according to the standard procedure on the shaking table by the spreading of the cone. The molding of the bead samples was carried out on a laboratory vibro site prior to the appearance of cement milk. After molding, the samples were kept at 95% humidity for 15 hours. The molded samples were subjected to a TWO by the mode: 1.5 + 6 + 1.5. The temperature of isothermal aging is 85 ± 50 ° C. After steaming, the samples were kept in the steaming chamber for 15 hours and then tested.
The results obtained (Table 3) show that aluminates and calcium aluminates formed in combustion furnaces are much less soluble in a neutral medium than in an alkaline medium (Table 4) .

Table 3
Solubility of ash in alkaline and neutral media *

Type of medium	Si	Ca	Mg	Al	Fe	K	S	Ti
Neutral medium	56,4	11,9	0	8,7	19,1	1,9	1,0	1,0
Alkaline medium	18,2	51,4	12,0	2,6	13,9	0,0	1,3	0,7

*Note. Solubility of ash for clarity is given in conventional units.

Activation is possible with both ground and unmilled ash (**Table 5**).
However, the ash with a particle size of more than 1.25 mm dissolves, and, consequently, is activated worse than the ash with a particle size of less than 0.63 mm. The solubility of the latter is similar to the solubility of ground ash with a specific surface

of 300 m^2 / kg. The solubility of activated ash is almost six times higher than the solubility of non-activated ash.

The degree of dispersion of the inactivated ash does not affect its solubility, and the dissolution effect of the activated ash increases with increasing dispersity.

Activation of the ash allows it to be used as a component in the cement binder, as well as materials and products based on it.

Table 4
Effect of dispersion of ash on its solubility in different media

Type	**Dispersion characteristics**			
	< 0.63 mm	> 1.25 mm	260 m^2/kg	390 m^2/kg
Neutral medium	2,5	2,5	4	4
Alkaline medium	23	6	16	25

Table 5
Effect of ash activation on the strength of composite binder

Ash content in binder,%	Strength of solutions, MPa		
	Non-activated ash	Activated ash	Strength increase,%
28	12,3	17,28	40
50	7,7	11,7	46
72	4,34	7,1	63,6

The use of alkaline activation of the ash makes it possible to obtain the strength of the samples after 3-5 days, not less than the strength of analogous samples that have passed through the steam curing
This makes it possible to exclude one of the most expensive operations from the technological process of obtaining building materials and products.

The analysis

Thus, research has established that activation of hydraulic ash increases its activity, thus not only increases the bonding strength, but also provides reduction in the probability of formation of efflorescence on the surface of wall products, that extends the scope of application of the composite binder. The latter effect is due to an increase in solubility and, as a consequence, the release into the reaction zone of an additional amount of silicates, aluminates and ferrites capable of hydrolysis and hydration, which belong to materials with hidden hydraulic properties. The activation of ash and the selection of the particle size distribution increases the efficiency of the ash-and-cement mixtures and makes it possible to involve practically unused peat ash so far to obtain cheap effective local building binders and materials.

Referens

[1] Tselikovsky Yu.K. Very profitable [Text]: Yu.K. Tselikovsky / Building newspaper. No 38. 2003.
[2] Belov V.V., Buryanov, A.F., Petropavlovskaya V.B. Modern effective gypsum binders, materials and products [Text]: scientific reference book. Tver: TGTU, 2007. 132 p.
[3] Herrmann J., Rickert J. Influences of fly ash cement on properties of fresh cement paste and on cement's interactions with superplasticizer
[4] Duhkin A.S., Götz P.J. Ultrasound for characterizing colloids. Amsterdam: Elsevier, 2002.372 p.
[5] EN 450: Fly Ash for Concrete – Definitions, requirements and quality control.
[6] Petropavlovskaya V.B., Kedrova N.G., Bakurov N.P., Peat-zinc-cementitious binder [Text]: Modern problems of building materials science. Fourth Academic Readings of the Russian Academy of Architecture and Construction: P. II. Penza: PGASY, 1998. P. 61.

Authors:

Petropavlovskaya Victoria
Tver State Technical University
170023, Tver, Russian Federation
victoriapetrop@gmail.com

Novichenkova Tatiana
Tver State Technical University
170023, Tver, Russian Federation
tanovi.69@mail.ru

Buryanov Alekzander
Moscow State University
of Civil Engineering
129337, Moscow, Russian Federation
rga-service@mail.ru

Petropavlovskii Kirill
Moscow State University
of Civil Engineering
129337, Moscow, Russian Federation
ekrioro@gmail.com

Physicochemical structure formation of cement composition with new complex chemical additives of "Relaxol" series

doctor of technical sciences, prof. Samigov N.A., doctor of chemical sciences, prof., Jalilov AT, doctor of technical sciences Karimov M.U., master Samigov U.N., master Samigova G.B.

By organic synthesis created complex chemical additives based polycarboxylates and sodium thiocyanate, and thiosulfate salts for use in the cement systems. These organomineral additives of the "Relaxol" system were synthesized for the purpose of plasticization, accelerating hardening in the early stage of hardening, increasing strength, frost resistance (up to -15C), waterproofness (W12-W18), frost resistance (F500-F800) cement compositions.

Synthesized new complex additives KJ-1, 2-KJ, KJ-3, 4-KJ KJ-5 and conventionally classified under application of various superplasticizer.

The stability of the physicochemical structure of synthesized complex chemical additives has been established by IR spectroscopy and differential thermal analysis.

Physico-chemical studies confirmed the correctness of the developed ideas on the mechanism of hydration of cement with complex chemical additives of the Relaxol series.The results of physical and chemical studies can be applied to assess the stability of the structure, the residual strength and durability of the cement stone products.

Physicochemical methods of analysis help to study the microstructure of the cement stone and the processes of change, such as hydration, crystallization, etc. in cement systems, with the addition of complex chemical additives [1, 2, 3, 4].

Thermal analysis makes it possible to identify individual minerals and determine their quantitative content in the mixture, to investigate the mechanism and speed of the changes taking place in the substance: phase transitions or chemical reactions of dehydration, dissociation, oxidation, and reduction. With the help of thermal analysis, the presence of the process, its thermal (endo- or exothermic) nature and the temperature interval in which it is flowing are recorded. To study the physical and mechanical properties of cement stones with the addition of the complex additive KJ-3, cement of the grade PC 400 D20 was chosen - a product of JSC Akhangarancement and cement of the brand PC 400 D20, with a high content of silicon oxide. The

following figures 1-2 and table 1 show the results of testing the physical and chemical properties of cement grade PC 400 D20, with a high content of silicon oxide.

In Fig. 1.Thermograms of cement stone hydrated within 28 days c of the complex additive are shown. Endo thermal effect at 130-140 ° C is observed in all samples. This effect is partly related to the desorption of water from the capillaries of the calcareous siliceous gel. The endothermic effect at 195-200 ° C reflects the dehydration of adsorbed water.

1- without additive; with the addition of the complex additive KJ-3 in the amount: 2 - 0.5% of the complex additive added; 3 - 0.8% of the complex additive added; 4 - 1% of the complex additive added.

Figure 1 - Curves of differential thermal analysis of cement stones.

Table 1 - Results of differential thermal analysis

Temperature interval of endoeffects, K	Heating time, min	Amount of volatile substances,%	Mass loss rate,% / min	General weight loss%
Cement stone without additive				
391-431	14.44	2.17	0, 15	11.59
433-452	16.78	2.32	0.138	
1043-1071	85.55	11.6	0.135	
0.5% with the content of the complex additive KJ-3				
391-415	12.67	2	0.158	10.4
423-468	18.55	2.3	0.124	
1038-1068	85.22	10.4	0.122	
0,8% with the content of the complex additive KJ-3				
395-413	12.44	1.91	0.153	

433-448	16.33	2.23	0.136	10.2
1023-1053	83.55	10.2	0.122	
1% with the content of the complex additive KJ-3				
323-411	12.22	1.2	0,098	8.38
418-463	18	1.8	0.1	
1018-1071	85.55	8.38	0.1	

C-S-H (partially crystallized tobomoreto like calcium hydrosilicate) also has a lowtemperature endothermic effect at 160-165 ° C, this mineral can lose water gradually to 700 ° C.The tobermorite gel obtained as a result of hydration of C_3S and alite has similar thermal characteristics; The endothermic effect at 140-150 ° C is associated with the loss of adsorbed water, another peak at 570 ° C reflects the thermal decomposition of $Ca(OH)_2$ into CaO.The observed endothermic effect at790 °C may be due to the presence of calcium hydrosilicate.

1- without additive; 2-0.5% of the complex additive is added; 3-0.8% complex additive added; 4-1% of the complex additive is added.

Figure 2 - Thermogravimetric analyzes of cement stones.

As can be seen from Table 1, in all samples there are 3 corresponding endo effects.In the first two endo effects, the mass loss is not so great.These endo effects represent, most of all, the removal of loosely bound and adsorbed water of cement stone.In these endo effects, the mass loss is not so great.The observed endothermic

effect in the range 745-798 ° C may be due to the presence of calcium hydrosilicate and in small amounts by decomposition of the complex additive.In these temperature ranges, minerals such as calcium hydrosilicate represent an irregular effect.With the increase in the complex additive in the composition of cement stone, the total loss of mass decreases.This is due to the improved hydration of minerals, which are responsible for the durability and strength of the cement stone.

References:

1. GamaliyE.A. Complex modifiers based on ether polycarboxylates and active mineral additives for heavy structural concrete: diss. of a cand. tech. sci: 05.23.05 / GamaliyE.A. - Chelyabinsk, 2009. -217 p.
2. Ibragimov R.A. Heavy concrete with complex additive on the basis of ether polycarboxylates: diss. of a cand. tech. sci: 05.23.05/ Ibragimov R.A. – Kazan, 2011. -184 p.
3. Karimov M.U., Djalilov A.T. Study of the effect on the rheological properties of the concrete and the properties of the water-cement mortar superplasticizer based hydrolyzed polyacrylonitrile //«New polymeric composite materials» Proceedings of the IX International scientific-practical conference. Nalchik 2013. p. 91-94.
4. Karimov M.U., Djalilov A.T., Samigov N.A. Learning IR - spectra of synthesized superplasticizer // «Uzbek chemical journal » 2012., №4 p. 19-22

Samigov Nigmatdjan Abduraximovich
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Head of the Department "Building Materials and Chemistry".Tashkent Architectural and Construction Institute.
100011, city.Tashkent., Street. Navai, house 13
E-mail: n.samigov@y.mail.ru
Djalilov Abdulakhat Turapovich
Doctor of chemistry, professor,
Director of the Stat Unitary Enterprise Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology. 111116, Republic of Uzbekistan, Tashkent region., Zangiata district, the village of Ibrat.
E-mail: gup_tniixt@mail.ru

Karimov Masud Ubaydullaugli
Doctor of Technical Sciences,
Tashkent Scientific ResearchInstitute of Chemical Technology,
111116, Republic of Uzbekistan, Tashkent region.,
Zangiata district, the village of Ibrat.
E-mail: adler_219@mail.ru
Samigov Umidjon Nigmatdjanovich
Senior Researcher,
Tashkent Architecture and Construction Institute.
100011, city.Tashkent., Street. Navai, house 13
E-mail: n.samigov@y.mail.ru
Samigova Gulrukh Bakhramovna
Senior Researcher,
Tashkent Architecture and Construction Institute.
100011, city.Tashkent., Street. Navai, house 13
E-mail: arimas-anifas@mail.ru

Structure and fire retardant properties of polymeric building materials with oligomeric flame retardants

doctor of technical sciences, prof. Samigov N.A., doctor of chemical sciences, professor, Jalilov A.T., Ph.D., doctor of technical sciences Nurkulov F.N., Ph.d., assic. Siddikov I.I., master Samigov U.N., Samigova G.B., engineer Jumaev S.K.

In the problem of fire safety of wood and polymer composite materials, the fire-protective means and their interaction with the material, with the achievement of a given level of quality [1-2].

Theoretical positions have been developed and the possibility of estimating the combustibility of polymer building materials (PSM) by the oxygen index method has been experimentally confirmed, taking into account thermodynamic and thermochemical parameters of the material, heat losses of various nature in the combustion of polymeric materials and other parameters. This allows predicting the combustibility of building materials based on unsaturated oligoethers, polyurethanes, epoxy, carbamide and phenolic oligomers, synthetic rubbers, primary and secondary polyolefins.

The scientific substantiation of chemical and physical modifications of the structure and properties of PSM with the aim of reducing their fire hazard and improving performance characteristics is confirmed experimentally due to the use of reactive flame retardants, smoke suppressors and inorganic nanomodifiers, as well as treatment of mineral fillers and pigments with low-temperature nonequilibrium plasma leading to change of the mechanism and macrokinetics of pyrolysis of PSM, growth of coke formation of materials during combustion, eniyu exit of combustible and toxic gases, to improve their performance properties.

Developed fire retardants based on phosphorus-containing oligomers cured by various activators, which contribute to improving the flame retardant efficiency of polymers in a high group. It is recommended to use the obtained oligomers of the brands ADj-1, ADj -2, ADj -3, ADj -4, ADj -5 and ADj -6 as flame retardants.

New polyfunctional oligomeric flame retardants of the brand АДж-5 and АДж-6, based on phosphorus-, magnesium-, sulfur-containing compounds, when co-introduced into oligomeric binders, a synergistic effect is observed.

The production of new synthesized fire retardant additives for fire resistance to polymer and wood building materials with high flame retardant efficiency, stabilization of polymers, environmentally safe and economical is today a topical task.

To obtain the oligomeric flame retardant of the brand ADj-5 and ADj-6, the joint-stock company "Uzkimyosanoat" and wastes of mining and smelting plants.

Physicochemical properties were studied: density, melting point, solubility and oxygen index (OI) in a composition with polyethylene of high (LDPE) pressure grade F-0220 with oligomeric flame retardant. These physico-chemical characteristics and the loss of weight of the oligomeric flame retardant grade ADj-5 and ADj-6 are presented in Table 1.

Table 1.: Physical and chemical parameters of the oligomeric flame retardant

Indicator b	Oligomeric flame retardant	
	ADj-5	ADj-6
Density, g / cm^3	1,08	1,10
η_{chv}	0,065	0,070
Solubility	Water	
Appearance and color	Oligomeric substance of white color	

Determination of fire-protective properties of wood (State standard-16363) "Protective means for wood". Indoor facilities: The air temperature is 90 ° C, the relative humidity is 57%. The result of the test is the loss of weight without additives of wood materials and additives of wood materials of the oligomeric flame retardant of the brand ADj-5 and ADj-6 are presented in Tables 2 and 3.

Table 2.: Tests on the flammability of wood material without additives of oligomeric flame retardant

№	Time, seconds			Weight, gram		Loss of mass	
	Ignition source supplies	self-combustion	Decay	Before the test	After the test	gram	%
1	120	368	137	151,22	51,81	99,41	65,74
2	120	350	143	152,28	51,47	100,81	66,20
3	120	355	135	125,02	48,23	76,79	64,45
						Average:	**64,45**

Fire retardant composition applied to samples of wooden bars under numbers No. 1, 2, 3 (Table 2) does not provide fire protection of wood. The fireproof composition applied to the samples of wooden blocks under the numbers of the flame retardant ADj-5 - № 1, 2, 3, ADj-6 - № 4, 5, 6 (Table 3), provides the production of fire-resistant wood and belongs to the first group of fire-retardant effectiveness by State standard.

Table 3.: The tests for flammability of woody material with fire retardant additives oligomeric AD-5 and ADj-6

№	Time, seconds			Weight, gram		Loss of mass	
	Ignition source supplies	self-combustion	Decay	Before the test	After the test	gram	%
1	120	Is absent	33	145,25	136,38	8,87	6,11
2	120		32	150,36	141,72	8,64	5,75
3	120		31	138,22	130,11	8,11	5,87
						Average:	**5,91**
4	120	Is absent	32	159,28	151,08	8,20	5,15
5	120		30	165,59	155,49	10,10	6,10
6	120		24	119,93	113,63	6,30	5,25
						Average:	**5,50**

In this paper, we investigated the possibility of using ADj-5 and ADj-6 as an oligomeric flame retardant for polyethylene of high (LDPE) pressure grade F-0220. The investigated fire retardant composition of LDPE consists of oligomeric antipyrene ADj-5 or ADj-6 and mineral fillers, which contain metal hydroxides. The investigated oligomeric flame retardants with LDPE and mineral fillers are well mixed and give an opportunity to increase fire resistance.

When the polymer burns from the interlayer space of the modified mineral filler, the molecules of the flame retardant are transferred to the melt of the burning polymer, followed by the generation of active components that reduce the combustibility by inhibiting the active radicals of the radical chain reactions in the gas phase. Fragments of the molten polymer interacting with mineral filler particles form a coke layer on the surface of the burning polymer, which affects the processes of heat and mass transfer, which helps to suppress the spread of the combustion front.

Since polyethylene is a combustible material, the developed materials have been studied for flammability by the oxygen index method. With the introduction of 12 mass hour. The oligomeric flame retardant oxygen index increases from 18 to 49% by volume. Polyethylene containing oligomeric flame retardant reduces self-burning time by more than 2.7 times compared to polyethylene without flame retardant.

All the flammability indices vary additively with the content of the oligomeric flame retardant, which is a non-combustible material.

The method of determining the oxygen index with a polymer material in the form of films and sheets with a thickness of not more than 10.5 mm was carried out in accordance with State standard- 21793-76. The method is used to compare the combustibility of plastics under certain controlled conditions and is not applicable to the

evaluation of fire-hazardous plastics. It can only be used as one of the elements in the assessment of fire-hazardous plastics.

In Table. 4 shows the flammability characteristics of polymer materials. With the use of the proposed additive, the oxygen index of the polymer compositions is significantly increased, which is the fundamental criterion of their incombustibility.

Fillers practically do not reduce the combustibility of polyolefins and do not affect the process of mass transfer during their combustion. The oxygen index of the composition of polyethylene F-0220 with modified inorganic filler with phosphorus-, sulfur-containing oligomeric flame retardant in an amount of 10-60% is 28-49% (Table 4).

Table 4.: Dependence of OI of polyethylenes on the content of modified inorganic fillers and oligomeric antipyrene in their molecules

Name of oligomeric flame retardant	Concentration of oligomeric flame retardant, mass, %	Oxygen index, %
-	0	18,0
ADj-5	10	28,4
	40	44,2
	60	48,4
ADj-6	10	28,6
	40	43,8
	60	49,0

Conclusion.

Investigations of fire retardant effectiveness were carried out on wooden elements. The results of the study of the compositions ADj-5 and ADj-6 showed that on average the weight loss of the sample was 5.9 and 5.5%, that is, the fire-retardant composition provides the I group of fire-protective efficiency.

The study of the oxygen index of the composition of polyethylene is KI 28-49%.

Thus, the effectiveness of the use for filling polyethylenes with composite inorganic fillers with phosphorus-, sulfur-containing oligomeric flame retardants as flame retardants for wood and polyolefin building materials.

Bibliography

1. Hull, T.R.; Witkowski, A.; Hollingbery, L. Fire retardant action of mineral fillers. Polym. Degrad. Stab. 2011, 96, 1462–1469.
2. Joseph, P.; Mcnally, S.T. Reactive modifications of some chain- and step-growth polymers with phosphorus containing compounds: Effects on flame retardance: A review. Polym. Adv. Technol. 2011, 22, 395–406.

Structure and fire retardant properties of polymeric building materials with oligomeric flame retardants

Samigov N. A[1]., Jalilov A.T[2]., Nurkulov F.N [2]., Sidikov I.I[3]., Samigov U.N[1]., Samigova G.B., Jumaev S.K[3].

Keywords: *oligomeric antipyren; timber; polymer materials; oxygen index; polyethylene; weight loss; fire rating.*

Modification research of wood and polymer metal-organic compounds, as well as study results of compounds ADj-5 and ADj-6. The average weight loss during combustion of the sample is 5.9 and 5.5% that is flame retardant provides I group of fire rating. It is determined that in case of oligomeric antipyren introduction of 12 mass. h. into a high-pressure polyethylene, the oxygen index increases from 18 to 49% by volume.

Samigov Nigmatdjan Abduraximovich
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Head of the Department "Building Materials and Chemistry". Tashkent Architectural and Construction Institute.
100011, city.Tashkent., Street. Navai, house 13
E-mail: n.samigov@y.mail.ru
Djalilov Abdulakhat Turapovich
Doctor of chemistry, professor,
Director of the Stat Unitary Enterprise Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology. 111116, Republic of Uzbekistan, Tashkent region., Zangiata district, the village of Ibrat.
E-mail: gup_tniixt@mail.ru
Nurkulov Fayzulla Nurmuminovich
Doctor of Technical Sciences,
Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology, 111116, Republic of Uzbekistan, Tashkent region., Zangiata district, the village of Ibrat.
E-mail: nfayzulla@mail.ru
Siddikov Ikromzhon Iminzhanovich
Ph.D., Associate Professor
Ministry of Internal Affairs of the Republic of Uzbekistan
Higher Technical School of Fire Safety,

Samigov Umidjon Nigmatdjanovich
Senior Researcher,
Tashkent Architecture and Construction Institute.
100011, city.Tashkent., Street. Navai, house 13
E-mail: n.samigov@y.mail.ru
Samigova Gulrukh Bakhramovna
Senior Researcher,
Tashkent Architecture and Construction Institute.
100011, city.Tashkent., Street. Navai, house 13
E-mail: arimas-anifas@mail.ru
Jumaev Sayfiddin Kodirovich
Senior Researcher,
Ministry of Internal Affairs of the Republic of Uzbekistan
Higher Technical School of Fire Safety,

Strokova V.V., Nelyubova,V.V., Netsvet D.D., Bezrodnikh A.A.

Features of phase formation in the system "Cement – Polydisperse modifier"

1. Einleitung/ Indroduction

The modern level of building industry requires an application of the high-quality building materials with high exploitation characteristics. Increasing of the mechanical characteristics of the composites can be achieved through the use of different modifiers, including nanostructured ones. The opportunity of using the nanostructured modifier of the silica composition for increasing the strength characteristics of autoclaved materials due to the optimization of phase formation processes was approved by the number of works [1–7]. The purpose of the present research is analysis of the nanostructured modifier's influence on the process of the structure formation of cement stone. Usage of the nanostructured modifier is determined by the necessity of binding the extra portlandite, which is emerging because of cement hydration, and also by the decreasing of extra cement fraction in the production, which would stimulate the lowering of its cost. If there is an additional content of reactive silica in the form of nanostructured modifier in the system «cement – silica», equilibrium phase formation should shift to the area with the low ratio of CaO/SiO2. This should decrease basicity of C-S-H(I) gel, from which phases, having the most similar basicity, can crystallize.

2. Versuchsdurchführung/ Experimental program

2.1. Ausgangsmaterial/ Raw Materials

For studying the characteristics of mineral transformations in the system "cement – silica" a sample model with a ratio of cement/modifier=80/20 (%), hardening under normal conditions, was prepared. The modifier has obtained by means of a multi-stage prolonged grinding of quartz sand in the aquatic environment. The result is a slurry with a moisture content of 20 %, a specific surface area of 830 m2/kg, characterized by polydispersity with peaks of particle sizes in the range of 5, 15–20, 50–70 µm, the presence of the particles of nanoscale level 10–50 nm up to 10%. The slurry also demonstrated a high activity towards the calcium hydroxide – the amount of absorbed CaO 81 mg/g.

2.2. Experimental Process

For the quantitative measurement of mineral phases in the modified binder the quantitative x-ray phase analysis on the basis of full-profile Rietveld method was applied. Radiographs of the samples were obtained on x-ray workstation ARL 9900 using radiation x-ray tube with co-anode (the interval of angles of diffraction 2θ = 8-80, scanning step of 0.02, filtration β-radiation) applied. The preparation of samples for analysis was carried out by the traditional method of grinding in an agate mortar in ethanol medium. The X-ray diagnosis had been carried out using the diffraction data

base PDF-2 with the help of the program Crystallographica Search Match. Simulation of the diffraction spectra was held due to a full-profile methods DDM 1.95 c.
The microstructure was studied using high resolution scanning electronic microscopy (SEM) TESCAN MIRA 3 LMU (Poland). The survey of the samples occurred in the high vacuum. The samples of the elaborated products went through the process of sputtering of graphite materials beforehand. After the formation of the fresh cleavage, the samples were placed in an alcoholic solution to stop the hydration processes in purpose of fixation of morphological structure of tumors, conforming to the certain period of hardening.

3. Ergebnisse und Diskussion/ Results and discussion

According to the obtained data, the radiograph failed to capture the most intense reflection (002) of 14Å-tobermorite (figure 1). This result is connected with the peculiarities of to x-ray optics scheme of the goniometer of the x-ray workstation WorkStationARL 9900, as this silicate hydrate peaks are outside of the station's work measurement. In this case, the radiograph revealed a number of weak reflections, which could belong to this silicate hydrate. The comparatively low content of suolunite can be explained by the factors, mentioned above.

Fig.1: The radiograph of the model age 7 days

X-ray diagnostics (qualitative XRD), held on the diffraction data base PDF-2, showed that the main components of the experimental and control sample of a cement stone composition (hardened cement stone) are clinker components (C3S, C2S and C4AF) and the portlandite. There were no reflections, identified as C-S-H, detected, probably because of their cryptocrystalline (amorphous) state.
To assess the nature of the processes of hydration of the binding composition «cement–nanostructured modifier» we carried out a full-profile quantitative XRD of abovementioned binding composition and the control sample of the cement stone in 1, 3, 7, 21 and 28 days of hardening.

The analysis of the obtained data on the change of the concentration of portlandite (Fig. 2 a) allows to conclude that a certain amount of portlandite was binded by the reactive colloidal silica in the composition of a complex binder. Similar dependences of the variation of the portlandite concentration in binding systems with active silica are given, in particular, by the authors of [8].

Fig.2: Alteration of the normalized portlandite content (a) and the normalized hydration degrees of C_3S (b) during the hardening of composite binder (1) and cement (control sample) (2)

However, this ratio of the concentrations of portlandite in the hardened composite binder may occur in the case of slowdown of hydration, particularly tricalcium silicate, when included in the cement system a colloidal silica – a (weak) acid component. To confirm this fact, we calculated the degree of hydration of C3S, defined on the basis of quantitative x-ray fluorescence analysis-definitions of concentrations of C3S at various stages of hardening of the composite and the control binders, and a certain quantitative XRF content of C3S in cement (Fig. 2 b). According to the data obtained, it can be confirmed that the hydration of composite binder accelerates due to linking the part of the portlandite by the nanostructured modifier’s active substance.

a b c

Cement (control sample)

d e f

Composite binder

Fig.3: Binder microstructure in different curing time: a, d – 1 day; b, e – 3 days; c, f – 7 days.

The analysis of the microstructure of the system «cement–NM» (figure 3) showed that on the 1st day in the composition of the control samples the filamentous crystals dominated, and in the modified cement stone – rhombohedral did. By the 3rd day the flattened tabular tumors were observed in the modified samples. To the 7th day, the entire mass of the control samples composed flake-like clusters, at that time there were clusters of newly-formed substances with typical morphostructures in the modified binder. After 14 days of hardening, the picture changed quite noticeably for samples of both compounds: there were no both filamentous and prismatic tumors.

4. Zusammenfassung/ Conclusions

We studied the mechanism of the influence of the nanostructured silicate composition modifier on the phase and structure formation of cement stone, which illustrates the fact that the polydispersity composition of the modifier with the presence of a highly active colloidal component, on the one hand, acts as an active pozzolanic component, and on the other hand – as a submicron filler.

On the basis of the full-profile calculations of diffraction data it can be concluded that, comparing with the control sample, the decrease of the intensity of portlandite reflections in the later stages of hardening of experimental composition, was connected with the silification of C-S-H(I) gel in the cement stone active colloidal silica, which leads to the formation on its basis of crystalline calcium silicate hydrate – suolunite and alteration of the morphological structure of C-S-H(I) gel with the change of fiber shape on small scales.

The microstructural study together with the data of x-ray diffraction allow to claim, that the silicate nanostructured modifier in the composition of cement definitely affects the changes in the overall pattern (kinetics) of the phase formation, also having a certain impact on the recruitment strength of the modified cement stone.

Acknowledgements

Authors gratefully acknowledge the financial support from Ministry of Education and Science of the Russian Federation, Federal Action Programme «Research and Development in Priority Fields of Science and Technology of Russian Federation for 2014–2020», unique agreement identifier RFMEFI58317X0063.

Literatur/ References

[1] Cherevatova A.V., Zhernovskii I.V., Nelyubova V.V. Evaluation of the phase and dimensional heterogeneity of the quartz component of RAW material and HCBS Refractories and Industrial Ceramics. Vol. 51, 4 (2010), p. 310–311.
[2] Strokova V.V., Cherevatova A.V., Pavlenko N.V., Nelyubova V.V. Prospects of application of zero-cement binders of a nonhydration hardening type. World Applied Sciences Journal. 2013. 25(1). P. 119–123.
[3] Nelubova V.V. Improvement of the effectiveness of silicate autoclave materials production using nano-dispersed modifier, Construction Materials, 9 (2008), p. 2–5
[4] Nelubova V.V., Strokova V.V., Altynnik N.I., Podgorniy I.I. Influence of softener on reotekhnological properties of the nanostructured modifier. Advanced materials research. 2014. 941. P. 454–457.
[5] Nelubova, V., Strokova, V., Cherevatova, A., Altynnik, N., Sobolev, K. Autoclaved composites with nanostructured silica additive. Journal of the Society for American Music. 2014. 1611.
[6] Fomina, E.V., Strokova, V.V., Kozhukhova, M.I. Effect of previously slacked lime on properties of autoclave composite binders. World Applied Sciences Journal. 2013. 24 (11), pp. 1519-1524.
[7] V. Nelyubova, N. Pavlenko, D. Netsvet Cellular composites of natural and autoclaved hardening with application of nanostructured binder. The proceedings of 2nd International Conference on Innovative Materials, Structures and Technologies/ IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 96 (2015) 012010.
[8] Rupasinghe M., Nicolas R.S., Mendis P., Sofi M. Analysing the pozzolanic reactivity of nano-silica in cement paste. 23rd Australasian Conference on the Mechanics of Structures and Materials (ACMSM23). Byron Bay, Australia, 9-12 December 2014. P.131-136.

Ansprechpartner/ Autors:

Nelyubova Viktoria Viktorovna nelubova@list.ru
Belgorod State Technological University
Named after V.G. Shukhov
Kostukoca street, 46

308012 Belgorod, Russia

Author Lijun Zhuge, Hui Li, Shi Shi , Yun Bai, Delong Xu

Research on Improving the Gelatination of Alkali Activated Fly Ash Based Cementing Material

Abstract

The long heat curing period and need for external energy sources limit the application of alkali activated fly ash based (AAFA) concrete. To find more convenient and lower cost methods of promoting the gelatination, shortening the setting time, investigation was carried into the effects of concentration of aluminosilicates sol (ASS), pH value, temperature and electrolytes on the gel formation based on colloid chemistry. The mineral composition and microstructure of the hydration products were also analyzed. The results showed that increasing the concentration of ASS solution, keeping proper pH value of ASS solution (in the range of 9-12), increasing the curing temperature and the addition of some kinds of electrolyte could shorten gelatination time and promote the formation of gel. the effect of K^+ on gelatination is obviously better than that of Na^+, and the effect of anion on gelatination could be sorted as: $CH_3COO^- > Cl^- > SO_4^{2-}$. At the low curing temperature (below 40°C), the main hydration products of AAFA cementing material are amorphous aluminosilicates gels (ASG). When the curing temperature reached 60°C, in addition to ASG, a small amount of A - type sodium - zeolite phases are also formed. Once the heat curing temperature is further increased to 80°C, the hydration products were mainly sodalite polyhedron with smooth surface and spherical shaped sodium chabazites with cross surface.

Keywords: Alkali Activated Fly Ash (AAFA), Aluminosilicates Sol (ASS), Gelatination, Concentration, PH Value, Curing Temperature, Electrolytes

1. Indroduction

Around the world, there are about one billion tones of fly ash (FA) produced annually in thermal power plant resulting from the combustion of pulverised coal [1-3]. FA production in China is estimated at about 5.6-6×10^8 tons per annum, one-thirds of which is sent to landfill, whereas in the underdeveloped western China, 70% percent of FA is available in stockpiles. The potential availability for alkali activated FA-based (AAFA) concrete production is therefore significant in this area, although the suitability of such available ashes has never been investigated in a comprehensive manner.

Researchers reported that AAFA has significant resistance to acids and sulfate attacks [4,5], good performance under aggregate alkali reaction [6,7] and high temperatures [8]. This system performs better than PC mortars in reinforcement steel bonding [9], as well as the dry shrink-age lowered than that of Portland cement (PC) binders [10]. On the other hand, AAFA requires an external energy source in the form of thermal curing to obtain reasonable strength development at early age [11,12]. The long heat curing period (curing between 40 and 80 ^{o}C for at least 6 h) and need for external energy sources limit the application of AAFA only to the pre-stressed and precast concrete [13]. To break this restriction and obtain improved strength development at early age under ambient condition, Assi et al [14,15] has tried to use an alternative activating solution (a combination of silica fume and sodium hydroxide) and partial PC replacement. It was found that in absence of external heat, a significantly high early compressive strength was achieved (around 105.1MPa at 7 days) by using silica fume activating solution, but higher cost of raw materials came up attributed to having to pay for the expensive silica fume; partial PC replacement could improve the early compressive strength as well as the final compressive strength of AAFA concrete, however the effect was not as significant as using silica fume activating solution.

According to the research of P. Duxson et al[16], the reactions occurring in the hydration of alkali activated cementing materials can be summarized in three basic steps, including dissolution of the aluminosilicate solids, gel formation and polycondensation. Aim to find a more convenient and lower cost method of promoting the gelatination, shortening the setting time and improving the strength of AAFA especially at early age, investigation was carried into the effects of concentration of aluminosilicates sol, pH value, temperature and electrolytes on the gel formation based on colloid chemistry. The mineral composition and microstructure of the hydration products were also analyzed.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

The chemical composition and mineral composition of fly ash used in the experimental work were given in Tab. 1 and Fig. 1 respectively.

Tab.1:

Chemical composition of fly ash

Chemical analysis	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	MgO	K_2O	SO_3	TiO_2	LOI	Total
Wt%	50.39	31.23	5.67	6.09	0.76	0.83	1.41	0.65	1.10	1.87	100

Fig. 1: XRD spectra of fly ash

（M—Mullite，Q—Quartz，F—Hematite）

2.2. Experimental Process

2.2.1. Preparation of aluminosilicates sol

A certain amount of fly ash were dissolved in 100ml 4mol/l concentration of NaOH solution, assisted by magnetic stirring and boiling for 20 minutes to ensure that the active silicon and aluminum components among fly ash particles were completely dissolved. Then aluminosilicates sol (ASS) solutions with different concentration were obtained by filtration (showed in Tab.2).

Tab. 2:

Preparation of different aluminosilicates sol solutions

No. of ASS solution	S1	S2	S3	S4
Content of fly ash (g)	1	4	7	10
Concentration of NaOH solution(mol/L)	4	4	4	4

Note：For the concentration of ASS, S4>S3>S2>S1 and S7>S6>S5>S3。

2.2.2. Characterization of gel content

The effect of the above mentioned factors on the gelatination of ASS solution was measured by the amount of gel formation. Based on the Tyndall phenomenon, the obscuring ratio was used to characterize the amount of gel formed in the solution. The mass of the gel is proportional to the obscuring ratio. The more the amount of gel in the solution, the greater the value of the solution obscuring ratio, and the less it is on the other hand. The LS230 laser particle size analyzer was used to measure the obscuring ratio of ASS solution.

2.2.3. PH adjustment of AAS solution

The PH of ASS solution was adjusted to different values by dropping different amounts of CH_3COOH in the sol solution.

2.2.4. Experimental schemes

The experimental schemes for affecting the gelatination of ASS are given in Tab. 3.

Tab. 3:

Schemes for affecting the gelatination of ASS

Number	ASS	5% Electrolyte	10% Electrolyte	Curing temperature(℃)	Resting time (h)
G1	S1	-	-	20	24
G2	S2	-	-	20	24
G3	S3	-	-	20	24
G4	S4	-	-	20	24
G8	S3	Na_2SO_4	Na_2SO_4	20	-
G9	S3	NaCl	NaCl	20	-
G10	S3	KCl	KCl	20	-
G11	S3	CH_3COONa	CH_3COONa	20	-
G12	S3	CH_3COOK	CH_3COOK	20	-
G13	S3	-	-	40 (water bath)	24
G14	S3	-	-	60 (water bath)	24
G15	S3	-	-	80 (water bath)	24

3. Results and discussion

3.1. Effect of concentration of ASS on gelatination

Fig. 2 shows the influence of the concentration of ASS on the gelatination. The order of sol concentration from large to small is S4, S3, S2, and S1. It was found that placed S1 aside for 12 hours, a small amount of gel appears, however for S3, the gel came out when rest for 4 hours. The results of the obscuring ratio are in good agreement with this, which indicate that increasing the concentration of active ASS could shorten the time of gelatination.

3.2. Effect of solution pH value on gelatination

Added acetic acid with S3 solution to regulate its pH value, and the gel formation was characterized. Fig. 3 is the effect of the solution pH value on the gelatination, which shows that when the pH value is in the range of 10-14, the gel formation increases with

the decrease of pH value, but when the pH value is less than 10, the gel content decreases with the decline of pH value. Once the pH value drops to 4, the gel formed is little. When the pH value is between 9 and 12, the obscuring ratio is the largest, and the amount of gel formation is large also. This means that keeping the solution pH in the range of 9-12 is beneficial to the formation of aluminosilicates gels (ASG).

Without acetic acid, the obscuring ratio of S3 ASS solution after resting for 24 hours is only 14%, but under the suitable pH condition, the obscuring ratio of S3 solution is highest up to 38%. This shows that the proper pH value could not only shorten the gelatination time, but also promote the gelatination and increase the gel formation.

Fig. 2: Effect of ASS concentration on gelatination

Fig 3: Effect of pH on gelatination

Fig.4: Effect of curing temperature on gelatination

Fig.5: Effect of electrolytes on gelatination

3.3. Effect of temperature on gelatination

Fig. 4 shows the effect of temperature on gelatination. It can be seen from the figure that, with the increase of temperature, the formation amount of ASG is also increasing. Therefore, the curing temperature has a great influence on the formation of gel, and the increase of the curing temperature can improve the formation of ASG.

3.4. Effect of electrolytes on gelatination

CH_3COOK, KCl, CH_3COONa, NaCl and Na_2SO_4 were added into equal volume sol solution of S3 to investigate the effect of electrolytes on the gelatination of ASS. It was found that in addition to the sample added with Na_2SO_4, the gel was formed immediately in the samples with other various electrolytes, indicating that the addition of some kinds of electrolyte could also shorten the time of gelatination. The order in which all these electrolytes promoting gelatination is CH_3COOK> KCl> CH_3COONa> NaCl (Fig.5). In terms of cations, the effect of K^+ on gelatination was obviously better than that of Na^+. According to the anion on the gelatination, the anions could be sorted as: CH_3COO^- > Cl^- > SO_4^{2-}.

3.5. XRD analysis

Fig. 6 is a comparison of the XRD profiles of gels formed from S3 ASS after resting for 24 hours and fly ash. As can be seen from this figure, the amorphous glass phase in the fly ash is concentrated in the range of 15 ~30° of 2 theta angle, and at 25°C, the diffraction intensity of amorphous package reachs the maximum. The 2 theta angle range of gel from ASS mainly concentrats at 20~35°, and the maximum diffraction angle shifts to the right 5 degrees, compared with the glass phase of fly ash. The area of amorphous package is much larger than that of the glass phase of fly ash. All of these shows that although the gel from ASS prepared by dissolving the active silica and aluminium in the glass phase of fly ash with NaOH forms as amorphous phase, but its mineral structures have been essentially different with the glass phase in fly ash.

Fig. 7 displays the XRD spectrums of gelatination products formed at different curing temperatures. It can be seen that at the low curing temperature (below 40°C), the XRD profile of hydration product only has an amorphous package in the angle range of 20~35°, no crystal diffraction peak appears, indicating that the main hydration products of this condition are amorphous ASG, no crystal phase formed. When the curing temperature reached 60°C, although there is still larger amorphous package in the angle range of 20~35°, also appears the diffraction peak of A type zeolite, meaning that in addition to ASG, a small amount of A-type sodium-zeolite phase is also formed. When the curing temperature is up to 80 °C, the integral area of amorphous package in 20~35° become very small, and the number and intensity of diffraction peaks have increased significantly, indicating that, the hydration products were mainly sodalites and sodium chabazites, as well as a small amount of ASG.

Fig. 8 shows the XRD profiles of ASG from ASS doped with different electrolytes. It is learned that the ASG formed by adding various electrolytes in ASS are all amorphous phases, and the amorphous package position and integral area of the XRD spectrum of these gels are almost the same, indicating that these ASG have the same mineral structure.

Fig.6: XRD spectra of gel and fly ash

Fig.7: XRD spectra of gel's hydration products with different curing temperature

Fig.8: XRD spectra of gel's hydration products with different electrolytes

3.5. Morphology analysis

Fig. 9 exhibits the macroscopic morphology of ASS and ASG. ASS is transparent and clear, in aqueous solution, with excellent stability (the zeta potential value is 99.5mV), and ASG is white flocculent suspended substance.

Fig. 10 (a)~ (h) are the scanning electron microscope (SEM) images of hydration products produced by different promoting gelatination methods, which reveals that promoting gelatination process affected the particles size and pore size of hydration products.

The particle size of ASG formed from the solution of ASS after being static for 24hours is about 0.5μm, and the pores between the particles are large and the structure is loose. The ASG particles formed by adding with different electrolytes (CH_3COOH, CH_3COOK, KCl, CH_3COONa and NaCl) are very small, the pore size is smaller, and the structure is more compact. In general, the ASG particles formed at normal temperature are smaller and the particles adhere to each other to form a whole.

(a) ASS

(b) ASG

Fig. 9: Morphology of ASS and ASG

(a) Formation of ASG after resting 24h

(b) Formation of ASG from ASS added with CH_3COOH

(c)Formation of ASG from ASS added with CH_3COOK

(d) Formation of ASG from ASS added with KCl

(e) Formation of ASG from ASS added with CH_3COONa

(f) Formation of ASG from ASS added with NaCl

(g) Formation of ASG curing at 60℃

(h) Formation of ASG curing at 80℃

Fig.10: SEM micrographs of ASG formed in different conditions

Compared with the gel formed at room temperature，the hydration products particles formed under the condition of higher temperature curing(thermal curing) are coarse with the size between 1 and 1.5 μm. Under the heat curing condition of 80 ^{o}C, the hydration product is no longer the smaller ASG particles, but sodalite polyhedron with smooth surface and spherical shaped sodium chabazites with cross surface, this result is consistent with XRD analysis.

4. Conclusions

Increasing the concentration of ASS solution can shorten gelatination time and promote gelatination.

Proper pH value could not only shorten the gelatination time, but also promote gelatination and increase the gel formation. Keeping the pH value of ASS solution in the range of 9-12 is beneficial to the formation of ASG.

Curing temperature has a great influence on the formation of gel, and the increase of the curing temperature can improve the formation of ASG.

The addition of some kinds of electrolyte could also shorten the time of gelatination, the effect of K^+ on gelatination is obviously better than that of Na^+, and the effect of anion on gelatination could be sorted as: CH_3COO^- > Cl^- > SO_4^{2-}.

At the low curing temperature (below 40°C), the main hydration products of AAFA cementing material are amorphous aluminosilicates gels (ASG), no crystal phase formed. When the curing temperature reached 60 °C, in addition to ASG, a small amount of A - type sodium - zeolite phases are also formed. Once the heat curing temperature is further increased to 80 °C, the hydration products were mainly sodalite polyhedron with smooth surface and spherical shaped sodium chabazites with cross surface.

The hydration product particles formed at room temperature are smaller and the particles adhere to each other to form a whole, whereas the particles formed under thermal curing condition are coarse with the size between 1 and 1.5 μm.

References

[1] Rashad, A. M., *A comprehensive overview about the influence of different admixtures and additives on the properties of alkali-activated fly ash*, Journal of Materials and Design, 53(2014): 1005-1025

[2] Duxson P, Fernández-Jiménez A, Provis JL, Lukey GC, Palomo A, v*an Deventer. Geopolymer technology: the current state of the art*, J Mater. Sci., 42(2007): 2917-2933

[3] Bakharev T. *Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing*. Cem. Concr. Res., 35(2005): 1224-1232

[4] Wallah S.E., Hardjito D., Sumajouw D.M.J., Rangan B.V., *Sulfate and acid resistance of fly ash-based geopolymer concrete*, In: Proceedings Australian structura engineering conference, Newcastle, Australia; 2005

[5] Song X.J., Marosszeky M., Brungs M., Chang Z. T., *Response of geopolymer concrete to sulphuric acid attack*, In: Proceedings world congress geopolymer 2005, Saint-quentin, France, (2005):15-160

[6] Fernández J. A., García L. I., Palomo A., *Durable characteristics of alkali activated fly ashes*,J. Mater. Sci., 42(2007): 3055-3065

[7] García L. I., Palomo A., Fernández J. A. *The alkali aggregate reaction in alkali activated fly ash mortars*, Cem. Concr. Res., 37(2007): 175-183

[8] Rashad A. M., Zeedan S. R., *The effect of activator concentration on the residual strength of alkali-activated fly ash pastes subjected to thermal load*, Constru. Build. Mater, 25(2011): 3098–3107

[9] Fernández J. A, Palomo A., López H. C, *Some engineering properties of alkali activated fly ash concrete*, AcI. Mater. J., 103(2006):106–112.

[10] Hardjito D, Wallah S. E., Sumajouw D. M. J., Rangan B. V., *On the development of fly ash based geopolymer concrete*, ACI. Mater. J. 101(2004):467-472

[11]Palomo A., Grutzeck M. W., Blanco M. T., *Alkali-activated fly ashes, a cement for the future*, Cem. Concr. Res., 29(1999): 1323–1329

[12]Hardjito D., Wallah S.E., Sumajouw D. M. J., Rangan B. V., *On the development of fly ash-based geopolymer concrete*. ACI. Mater. J., 101(2005: 467–472

[13] Barr P.J., Stanton J.F., Eberhard M.O., *Effects of temperature variations on precast, prestressed concrete bridge girders*, J. Bridg. Eng., (2005):186–194

[14] Lateef N.A., Edward D., Mohamed K. E., Paul Z., *Improvement of the early and final compressive strength of fly ash-based geopolymer concrete at ambient conditions*, Constr. Build. Mater., 123 (2016): 806–813

[15] Lateef A., Seyedali G., Edward D., Davis L., Paul Z., *Investigation of early compressive strength of fly ash-based geopolymer concrete*, Constr. Build. Mater., 112 (2016): 807–815

Autors:

Prof. Hui Li sunshineli@vip.sina.com
Xi’an University of Architecture and Technology
No.13,Yanta Road, 710055,Xi'an,Shaanxi Province, P.R.China

Autoren/ author Huimei ZHU, Delong XU, Wenhuan LIU

The experimental research of CFB ash as a hydraulic ingredient of blending hydraulic lime

abstract： This work is focused on the possibilities of utilization of ashes from circulating fluidized bed (CFB ash), for the manufacturing of blending hydraulic lime used in the repairing of ancient buildings. The physico-mechanical properties, weatherability of blending hydraulic lime manufactured by CFB ash were compared with natural hydraulic lime, which was from industrial production and used in the repairing of ancient buildings widely. The blending hydraulic lime has a more compact structure due to the formation of ettringite. Compared with natural hydraulic lime, the blending hydraulic lime has lighter color, moderate strength, good breathability, weatherability and flexibility, while the sulfate resistance and water repellency needs optimization.

Key words: CFB ash；hydraulic lime；properties; ettringite

1. Indroduction

In China, the application of hydraulic lime is increasingly recognized in the field of ancient building protection, however, they are facing the dilemma of lack of raw materials. In view of the uneven distribution of raw materials of natural hydraulic lime in the world, the prepared hydraulic lime with a hydraulic binder together with lime is more in line with the demand for ancient building protection materials in most countries[1,2]. At present, the most studiest hydraulic binder is metakaolin, even with the disadvantage of high temperature calcinations and high energy consumption[3]. Increased emphasis has been put on the use of secondary materials in all industries recently. One of the interesting and important materials is fly ash from circulating fluidized bed (CFB Ash). Mineralogically this material consists of quartz, amorphous aluminosilicate phases, insoluble anhydrite and calcium oxide. CFB Ash has obvious characteristics of hydration and hardening, but also has the characteristics of easy expansion under water, which restricts its reuse in the field of building materials[4,5]. However, it can be assumed that both of the basic properties of CFB ash, i.e. hydraulic properties and volumetric expansion, could be advantageously used in the preparation of hydraulic lime. CFB ash also might improve the strength and volume stability of lime[6,7].

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Natural hydraulic lime (NHL2) sample and six blending hydraulic lime samples based on CFB ash were prepared in this work. CFB ash has been produced by the powder plant, and its chemical compositions are shown in Tab.1.

The granulometry of CFB ash was determined by the sieve test and Laser particle size analyzer. The residues on the sieve of 45 μm is 15.1%, and the Pore size distribution is shown in Fig.1. The mineral phase of CFB ash was determined by the XRD test, as shown in Fig.2.

Tab.1:

Chemical compositions of CFB ash %

Material	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	Fe_2O_3	Total
CFB ash	1.04	21.68	52.87	1.01	3.93	8.83	89.36

Fig.1: Pore size distribution of CFB ash

Fig.2: XRD pattern of CFB ash

2.2. Experimental Process

The 40 mm × 40 mm × 160 mm mortar samples with binder and sand ratio being 1:3 were prepared using the laboratory mixer, and the addition of CFB ash is 5%, 10%, 15%, 20%, 35% and 50% with equivalent amount of slaked lime by mass ratio. NHL2 mortar specimens were made with a mortar ratio of 1:3 for comparative test. The water consumption of all mortar specimens should be kept at fluidity being (160±5) mm. All these samples were cured at (23±2)°C/(60±5)% relative humidity (RH) until measured. The hydrated lime-additionally designed ratios and water/cement ratio of blending hydraulic lime samples are presented in Tab. 2.

The compressive strength was tested according to GB/T 17671-1999, the water absorption was tested according to DIN 52617, and the soluble salt content, water stability, alkali resistance, resistance to sulphate according to reference[4] were determined.

Tab.2:

The hydrated lime-additionally designed ratios and water/cement ratio

Samples	B5	B10	B15	B20	B35	B50
CFB ash:hydratedlime	0.05:0.95	0.1:0.9	0.15:0.85	0.2:0.8	0.35:0.65	0.5:0.5
water/cement ratio	0.82	0.82	0.78	0.76	0.76	0.76

3. Results and discussion

3.1. Breathability

In this research, the breathability of samples were evaluated by bulk density and water content as shown in Tab. 3. The bulk density and water content of NHL2 sample is 1.91 g/m^3, 0.93% respectively. With CFB ash content increasing from 5% to 50%, the bulk density of blending hydraulic lime samples gradually decrease from 1.98 g/m^3 to 1.80 g/m^3, and the water content gradually decrease from 3.29% to 1.18%. Compared with NHL2 sample, the blending hydraulic lime samples have smaller bulk density and higher water content, that is, has better air permeability.

3.2. Strength and toughness

The compressive strengths of NHL2 samples curing for 7 and 28 days were 1.38 MPa and 3.30 MPa respectively. CFB ash is beneficial to improve the compressive strength of blending hydraulic lime samples, and their compressive strength raises with the increasing of CFB ash content. Compared with NHL2 samples, the blending hydraulic lime samples have higher compressive strength when CFB ash content is more than 35%, and nearly increase by 1 time for CFB ash content being 50% at 7 days. So when the CFB ash content exceeds a certain proportion, the compressive strength of blending hydraulic lime samples are higher than that of NHL2, which can effectively reinforce ancient buildings. For the toughness, the blending hydraulic lime samples have a little higher ratio of compressive strength to flexural strength, which may be optimized by polymers.

3.3. Water absorption

Water repellency of hydraulic lime is crucial to the restoration effect and durability of ancient buildings. After being put into water for 20 minutes, the hydrated lime sample without CFB ash was loose and cracked. The water absorption of NHL2 sample and blending hydraulic lime samples are shown in Table 3. Compared with the NHL2 sample, the blending hydraulic lime samples show higher water absorption rate while decreases with CFB content increaseing. From the viewpoint of waterproofness, appropriate measures should be taken to improve the waterproofness of the blending hydraulic lime, such as adding water repellent, etc., to ensure that building materials will not be easily damaged by rain, and be better applied to the protection of ancient buildings.

Tab.3:

Physico-mechanical properties of samples

Samples	Bulk density (g/m^3)	Water content(%)	Compressive strength(MPa)		Compressive /flexural strength	Water absorption （%）
			7 d	28 d		
NHL2	1.91	0.93	1.38	3.30	2.01	10.4
B5	1.98	3.29	0.25	0.97	2	17.95
B10	1.88	1.69	0.39	1.06	2.5	17.3
B15	1.84	2.48	0.56	1.32	2.5	16.91
B20	1.86	1.79	0.73	1.51	2.18	16.33
B35	1.8	1.59	1.29	2.82	2.79	15.37
B50	1.88	1.18	2.68	6.15	2.88	13.58

3.4. Appearance

The appearances of NHL2 and blending hydraulic lime prepared with 35% CFB ash are shown in Fig. 3. The blending hydraulic lime is light gray, which is shallower than the NHL2 color commonly used in the repair of ancient buildings. Therefore, it will not adversely affect the appearance of ancient buildings.

(a) NHL2 (b) blending hydraulic lime

Fig.3: Appearance of NHL2 and blending hydraulic lime

3.5. Soluble salt content

The soluble salt contents of NHL2 sample and blending hydraulic lime sample prepared with 35% CFB ash are shown in Fig. 4. Compared with NHL2 sample, the soluble salt contents of blending hydraulic lime sample are higher when curing time is shorter, and similar when curing for 28 days, which will not cause the secondary damage being used for ancient buildings. However, special attention should be payed to early conservation for actual using in order to avoid the escape of soluble salts.

Fig.4: Soluble salt content of NHL2 and blending hydraulic lime sample

3.6. Weathering resistance

The influence of environmental conditions on the properties of ancient building restoration materials should be considered in application, that is, weathering resistance. the influence of water, alkali and sulfate attack on the compressive strength of mortar samples is studied refering to the traditional weathering test method of lime in document[4]. The compressive strength of NHL2 samples after water, alkali and sulfate attack is 1.75 MPa, 1.3 MPa and 3.2 MPa respectively. The hydrated lime sample without CFB ash were damaged after the erosion of water, alkali or sulfate, and the blending hydraulic lime samples also exhibit damage phenomenon after soaked in sulfate solution. The compressive strength after water and alkali attack of the remaining samples were shown in Fig. 5. Compared with NHL2 samples, except for the poor sulphate resistance, the blending hydraulic lime samples exhibit higher compressive strength as CFB ash contents exceed 20%.

The blending hydraulic lime samples show good water stability, and have good rain proof performance when applied to ancient buildings. In addition, the wall cracks in the ancient buildings often contain a lot of soluble salts, such as NaOH, Na_2SO_4, etc., the blending hydraulic lime samples prepared with CFB ash have good alkali resistance, which will play a very important role in improving the stability of ancient buildings and strengthening the protection effect. While the poor sulphate resistance needs further improvement.

Fig.5: Compressive strength after water or alkali attack of blending hydraulic lime samples

3.7. XRD analyse

The XRD patterns of the blending hydraulic lime samples prepared with 35% CFB ash curing for 1~ 180 d are shown in Fig.6. Except for the calcite and uncarbonated portlandite, ettringite, which was not found in the raw materials, was also contained in the curve of blending hydraulic lime samples curing for 180 d. This indicates that ettringite formed in the blending hydraulic lime samples by introducing CFB ash is the main reason for improving the strength, waterproofing and weatherability.

Fig.6: XRD patterns of blending hydraulic lime

Fig. 7: DSC curves of blending hydraulic lime

3.8. DSC analyse

The results of DSC curves of the blending hydraulic lime samples prepared with 35% CFB ash are shown in Fig. 7. There are three heat absorption peaks for the displayed DSC curves: the initial temperature ~ 380 ^{o}C, 380~ 500 ^{o}C and 650~ 850 ^{o}C, respectively. According to the results of XRD analyse, these three heat absorption peaks correspond to the dehydration of volcanic ash reaction products and hydrated products (HP_{DH}), the dehydration of $Ca(OH)_2$ (P_{CH}) and the decomposition of $CaCO_3$ (P_{CC}), respectively.

3.9. SEM analyse

The section SEM photos of hydrated lime sample without CFB ash and the blending hydraulic lime sample prepared with 35% CFB ash curing for 28 days are shown in Fig. 8. The structure of the hydrated lime sample is loose, a large number of $CaCO_3$ crystals like six-square plate are observed, and the combination of $CaCO_3$ crystals is not close. The structure of the blending hydraulic lime samples is more dense, and most phases are interconnected floc products, due to new phases such as ettringite produced by the volcanic ash reaction between hydrated lime and CFB ash, which helps to improve the compactness of hydrated lime structure and improve its strength and weathering resistance.

(a) hydrated lime sample (c) blending hydraulic lime sample

Fig.8: SEM photos of hydrated lime e and blending hydraulic lime sample curing for 28 days

4. Conclusions

The blending hydraulic lime prepared by CFB ash has a more compact structure due to the formation of ettringite. Compared with NHL2, the blending hydraulic lime has lighter color, moderate strength, good breathability, weatherability and flexibility, while the sulfate resistance and water repellency needs optimization. In conclusion, the CFB ash would be a suitable raw material for the production of hydraulic lime used in repairing of ancient buildings instead of natural hydraulic lime.

References

[1] B.A. Silva, A.P. Ferreira Pinto, A. Gomes, *Natural hydraulic lime versus cement for blended lime mortars for restoration works*, Construction and Building Materials, 30,94(2015): 346-360

[2] LANAS J, PEREZ B J L, BELLO M.A., *Mechanical properties of natural hydraulic lime-based mortars*, Cement and Concrete Research, 12, 34(2004): 2191-2201

[3] GRILO J, SANTOS S A, FARIA P., *Mechanical and mineralogical properties of natural hydraulic lime-metakaolin mortars in different curing conditions*, Construction and Building Materials, 51,(2014): 287-294

[4] ZENG Yuyao, ZHANG Bingjian, LIANG Xiaolin, *Study of properties and mechanism on the traditional building mortar reinforcement materials*, Sciences of Conservation and Archaeology, 2, 20(2008): 1-7(in Chinese)

[5] LI Zugang，FANF Shiqiang, WEI Guofeng, *Influence of inorganic admixture on performance of sticky rice-lime mortar and its mechanism*, Journal of Building Materials, 3,16(2013): 462-468(in Chinese)

[6] Karel Dvořák, Karel Kulísek, Dominik Gazdič, *The FBC ash as a hydraulic ingredient of hydraulic lime*, Procedia Engineering, 172(2017): 264-269

[7] Pavel Šiler, Petr Bayer, Tomáš Sehnal, etc, *Effects of high-temperature fly ash and fluidized bed combustion ash on the hydration of Portland cement*, Construction and Building Materials, 1, 78(2015): 181-188

Authors:

Dr. Huimei Zhu zhuhuimeitj@163.com

Xi’an University of Architecture and Technology

No.13,Yanta Road, 710055,Xi'an,Shaanxi Province, P.R.China

Fucale, S., Rodrigues, C., Lima, C.

Evaluation of the physical and mechanical properties of concrete blocks produced with mixed recycled aggregates

1. INTRODUCTION

Civil construction is an activity that represents an important part of national development in countries throughout the world. In Brazil, the construction industry and real estate services account for about 6% and 10% of the Gross Domestic Product (GDP), respectively; generating jobs, providing income, and making possible the expansion of the economy through infrastructure projects [1].

However, the growth of construction activities has brought attention to the environmental degradation they produce. The production of building materials, such as cement, which cause air pollution and aggravate the greenhouse effect; and the exploitation of natural resources for use as concrete aggregates have shown the need to seek alternatives for the sustainable development of construction.

Another serious problem is the generation of waste by the construction industry. In Brazil, construction and demolition waste (CDW) accounts for about 60% of urban solid waste (USW) in volume and, although mostly inert, occupies landfill space, reducing their useful lifetime [2]. In 2016, about 45.1 million tons of CDW was collected by Brazilian municipalities. The total amount of this waste generated is even greater, since municipalities only collect waste dumped or abandoned in public places [3].

As Almeida et al. [4]. point out, its irregular disposal can generate considerable problems in the environment and the urban surroundings, such as silting up and polluting water resources, provoking the proliferation of disease vectors, and blocking streets, among others.

Therefore, for the sustainable development of cities, it is essential to develop means to manage CDW, either through generating less, reusing, or recycling, which, in addition to offering an adequate destination for the waste, also enables it to be used in the place of raw material, reducing exploitation of the environment.

Construction and demolition waste (CDW) is waste generated from construction, remodeling, repair, demolition, and excavation activities [5]. About 70% of CDW received by recycling plants in Brazil is composed of mixed material, that is, when the material is formed by two or more types of residue that cannot be separated, being, in this case, ceramic waste and residues of cement-based products. Although mostly recyclable, the lack of a management policy has made advances in this area difficult to realize [6].

Brazilian standard ABNT [7] regulates the use of recycled aggregates for non-structural concrete production. According to this standard, these aggregates can be classified as: Recycled Concrete Aggregate, composed of at least 90% Portland cement and rock-based materials; and Mixed Recycled Aggregate, with less than 90% Portland cement and rock-based materials.

This paper aims to present the production of concrete blocks having mixed recycled CDW aggregates in place of natural aggregates and verify their physical and mechanical properties.

2. CONCRETE BLOCKS

Concrete blocks are an element of streamlined masonry which has as one of its objectives the modulation of environments, thereby reducing the amount of breakage and loss at the construction site. The rationalized masonry constructive method can represent a great differential in construction both in terms of cost and in terms of sustainability [8].

Blocks must be crack-free, without visible flaws or other features that could impair their correct positioning and the safety of the structure. Elements can be named by families that represent their dimensions (width and length) in centimeters. In addition, there are criteria for compressive strength and water absorption that are used to classify concrete blocks, as shown in Table 1.

In Brazil there are currently no standards for the production of concrete blocks with recycled aggregates, so the current standards for the production of conventional blocks are used.

The quality of the concrete blocks is mostly influenced by their compactness, given at the moment of molding. However, other factors may interfere, such as the quality of the aggregates and the curing process to which it is subjected.

Tab. 1: Requirements for characteristic resistance to compression and water absorption [9].

Classification	Class	Resistance characteristic to axial compression (Mpa)	Absorption(%)	
			Individual	Average
With structural function	A	fbk ≥ 8.0	≤ 8.0	≤ 6.0
	B	4.0 ≤ fbk ≤ 8.0	≤ 10.0	≤ 8.0
With or without structural function	C	fbk ≥ 3.0	≤ 12.0	≤ 10.0

As a result of the large amount of CDW generated, several authors [10, 11, 12, 13] investigated their use in concrete block production, as either small or large aggregates, or both. In general, the studies revealed that blocks with recycled aggregates had a higher degree of water absorption than conventional blocks and had a lower specific mass, varying from 13.8% to 128.4% and from 4.30% to 16.51%, respectively. Another important change is that the simple compressive strength of the blocks decreased as recycled aggregates were added, varying from 2.9 to 46.3% of the reference block value. Table 2 presents a summary of the results obtained by these authors. It can be seen, that for total replacement of natural aggregates by recycled aggregates, the compressive strength was reduced to about half that of conventional blocks.

Another observation to be made is that, when manual block production procedures were used [10, 11, 12] the compressive strength was up to 7 times less than that obtained using an automatic press[13], even when cement consumption was higher. This reinforces the idea that the strength of the block is closely linked to the compaction applied in production.

3.METHODOLOGY

For the production of concrete blocks, the following natural aggregates were used: fine sand, stone powder, and gravel 0. Recycled aggregates (landfill sand and coarse gravel), obtained from a recycling plant, which are called recycled sand and recycled gravel in this paper. Cement and a retardant additive for slump-free concrete were also used. All materials were obtained in Northeast Brazil.

Tab. 2: Simple compressive strength of blocks produced with recycled aggregate.

Reference	Sousa (2001)			Paula (2010)				Lintz et al. (2012)				Martin-Morales et al. (2017)	
Water:dry ratio	1:10			1:6				1:9				1:13	
Substitution (%)	30	40	50	25	50	75	100	20	50	80	100	50	100
fb (ref.) (MPa)	3.4			3.8				8.8				24.4	
fb (rec.) (MPa)	1.9	2.6	2.2	3.7	2.6	2.4	2.0	7.2	5.2	4.9	4.8	17.3	14.0
Variation (ref.) (%)	-44.1	-23.5	-35.3	-2.9	-30.4	-35.4	-46.3	-17.9	-40.1	-43.5	-45.4	-29.24	-42.65
Absorption (ref.) (%)	8.9			8.08				4.05				6.72	
Absorption (rec.) (%)	13.1	10.3	14.5	10.5	12.3	15.4	15.6	6.4	7.95	9.25	9.2	7.65	11.81
Variation (ref.) (%)	47.2	15.7	62.9	30.2	52.5	91.1	93.0	58.02	96.30	128.4	127.2	13.8	75.7
Density (ref.) (g/dm³)	2099			-				-				2175	
Density (rec.) (g/dm³)	1931	2009	1890									1891	1816
Variation (%)	-7.97	-4.30	-9.95									-13.06	-16.51

fb: average compressive strength per block; ref.: reference block; rec.: block produced with recycled aggregate.

The characteristics of grain size, water absorption, powdery materials, and specific mass were determined for the aggregates according to ABNT[14].Their chemical composition was also obtained using an X-ray fluorescence spectrometer (FRX) Rigaku model ZSX Primus II.

After determining the characteristics of the aggregates, the dosages for the production of the blocks were determined. The adopted methodology used a 1:10 ratio of water to dry materials [15]. From the coarse aggregates, the gravel 0 was replaced by the recycled gravel, and from the fine aggregates the stone powder was replaced by the recycled sand, because the two materials had similar granulometric characteristics. The optimum moisture content of the blocks was 8.28%, and 1.67% of the additive was used.

The amounts of cement, water, and additives were maintained for all dosages, in order to facilitate the industrial process, and were divided into four families: BC, conventional concrete block; BR30, with 30% of natural aggregates replaced by recycled aggregates; BR50, with 50% aggregates replaced; and BR100, with 100% of aggregates replaced by recycled aggregates, as shown in Table 3. The substitution was done in mass.

The concrete blocks were produced by a concrete product company located in the Recife Metropolitan Area, Pernambuco, Northeast Brazil, using a Vibro-press model MEGABLOC of POYATOS with capacity to produce 24 blocks per cycle. After molding, the blocks were submitted to a 28-day wet curing process followed by a dimensional analysis and visual inspection to determine water absorption, specific mass, and simple compression strength according to ABNT [16].

Tab. 3: Nomenclature and composition of blocks produced.

Block family	Materials (%)					
	Binder	Natural aggregates			Recycled aggregate	
	Cement ARI CPV-RS	Fine sand	Stone powder	Gravel 0	Recycled sand	Recycled gravel
BC	1	1	5.71	2.86	-	-
BR30	1	1	4	1.91	1.03	0.86
BR50	1	1	2.86	1.43	2.86	1.43
BR100	1	1	-	-	5.71	2.86

BC: Reference block (without RCA); BR30: Block with 30% RCA; BR50: Block with 50% RCA; BR100: Block with 100% RCA

4.RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Characteristics of aggregates

By means of the granulometry test it can be observed that, from the small aggregates, the stone powder and recycled sand presented similar characteristics, having characteristic maximum diameters equal to 4.75 mm and a modulus of fineness equal to 2.69 for the stone powder and 2.77 for recycled sand, which justified the substitution of one material for the other in the concrete block mixtures (Figure 1a).

Similarly, the coarse aggregates had the same characteristic maximum diameter, equal to 9.5 mm, with the natural aggregate having a fineness modulus of 4.56 and the recycled aggregate 5.05 (Figure 1b).

Fig. 1: Granulometric curve of the fine aggregates (a) and coarse aggregates (b) used to produce the blocks.

Regarding the other characteristics that can be found in Table 4, it was observed that the recycled aggregates have a percentage of powdery material 58.68% to 205.8% higher than the natural aggregates, something already foreseen in [7], which stipulates higher limits for this aggregate quality. In addition, the water absorption of the recycled aggregate is approximately 50 times greater.

Regarding the specific mass, a reduction of up to 5.7% was found for the recycled aggregates compared to the natural ones, which suggests that the recycled material is more porous, explaining its higher rate of water absorption. The amount of CaO may also influence the water absorption of the recycled aggregates.

Tab. 4: Characteristics of the aggregates.

Aggregate	Powdery material content(%)	Specific mass(g/cm³)	Water absorption(%)
Fine sand	9.39	2.63	0.16
Stone powder	15.74	2.68	0.51
Recycled sand	17.92	2.64	6.02
Gravel 0	5.86	2.78	1.31
Recycled gravel	14.9	2.66	8.01

The data for chemical characteristics shown in Table 5. Silica (SiO_2) is one of the principal oxides present in the results and comes mainly from natural aggregates, as it is possible to observe in the composition of the fine sand, indicating that there is a predominance of sand or quartz aggregates in the recycled aggregates. The alumina present in the CDW sand and not in the natural sand indicates the presence of ceramic material in the sample. The percentage of alumina in the CDW gravel is also higher than that found in gravel 0.

Another important oxide that identifies the origin of aggregates is calcium oxide (CaO), which is a component of the hardened cement paste, lime, gypsum, or limestone aggregate [17]. The higher loss on ignition in the recycled aggregates also indicates the presence of cement components, hydrated lime, and carbonates. It is important to note that, despite the segregation and selection of the materials to be crushed, there may be impurities incorporated in the recycled aggregates that can interfere with the quality of the material to be produced.

4.2 Characteristics of concrete blocks

Visually, the concrete blocks did not show any changes in shape due to the addition of recycled aggregates, however the color did become lighter as the percentage of recycled material increased (Figure 2).

The dimensional analysis showed that the presence of CDW in the mixture did not interfere with the size of the blocks, which presented a uniform rate of change (Table 6). This factor is mainly due to the production process to which it was submitted, with all dimensions conforming to the shape of the mold.

Regarding water absorption, it was observed that the absorption of the block increased as CDW was added in the mixture, showing the relation between the water absorption of the aggregate to that observed for the block (Table 7). The sample from the BC family had the lowest mean absorption value of 5.31%. The BR30 blocks had a mean absorption 33.71% more than the BC blocks, the BR50 blocks had 62.15% more, and the BR100 blocks 109.98% more.

Fig. 2: Appearance of the blocks produced.

Tab. 5:Chemical composition obtained by XRF.

Oxide	Quantity in sample (% by weight)				
	Fine Sand	**Recycled Sand**	**Gravel 0**	**Recycled Gravel**	**Stone Powder**
Na_2O	0.07	0.42	2.67	0.73	2.69
MgO	0.03	1.3	1.94	1.26	1.79
Al_2O_3	0.51	14.92	14.24	16.41	14.17
SiO_2	97.65	51.53	58.15	47.93	58.65
P_2O_5	0.02	0.3	1.38	0.31	1.18
SO_3	0.02	0.82	0.09	2.05	0.08
K2O	0.03	1.67	5.81	1.91	5.98
CaO	0.04	17.14	4.54	14.24	4.03
TiO_2	0.29	0.83	1.66	0.81	1.64
Cr_2O_3	0.02	0.04	0.02	0.03	0.02
MnO	nd	nd	0.11	0.06	0.11
Fe_2O_3	0.12	3.89	8.51	4.43	7.94
ZnO	nd	0.01	0.02	0.01	0.02
Rb_2O	nd	0.01	0.03	0.01	0.03
SrO	nd	0.04	0.07	0.04	0.06
ZrO_2	0.15	0.07	0.07	0.05	0.07
Nb_2O_5	Not detect	trace	0.01	trace	0.01
BaO	Not detect	0.09	0.18	0.08	0.19
PbO	Not detect	0.01	Not detect	0.01	Not detect
L.I.	1.06	6.92	0.5	9.61	1.34
Total	100	100	100	100	100

Tab. 6: Average and standard deviation values for concrete block dimensions.

Block family	Parameters	Width (mm)	Height (mm)	Length (mm)	Walls(mm)	
					Transversal	**Longitudinal**
BC	Average	139	188	389	28	28
	St. Deviation	0.868	0.863	3.332	0.457	0.626
BR30	Average	139	189	389	28	27
	St. Deviation	0.796	0.541	0.627	0.332	0.528
BR50	Average	140	190	389	28	28
	St. Deviation	0.656	0.6	0.502	0.296	0.396
BR100	Average	139	189	389	28	28
	St. Deviation	0.569	0.644	1.167	0.266	0.343

Tab. 7: Average water absorption values; mean specific mass for dry and saturated blocks; average compressive strength compared to conventional block.

Parameter	BC	BR30	BR50	BR100
Water absorption (%)	5,31	7,10	8,61	11,15
Specific mass of dry block(kg/m³)	2265	2124	2035	1925
Specific mass of saturated block(kg/m³)	2379	2273	2209	2164
Average compressive strength(MPa)	12.2	9.5	10.2	9.3

Research shows that blocks with 30% of the natural aggregates substituted with recycled aggregates had an absorption equal to 13.1%, and with 50% substitution, 14.5% absorption, Table 2, using a mixture of 1:10 [10]. The correlated absorption values of BR30 (Table 7) were lower and those of BR50were equivalent when compared to a reference sample with 100% natural aggregates.

The relative values, in percentage increase of absorption, found for BR50 (Table 7) werehigher than that found by [11], Table 2. This was also foundfor the blocks with 100% substitution, whose absorption value was 92.9% more than that of the reference block, a percentage lower than the one found for blocks BR100 (Table 7).

The specific mass of the blocks reduced as the percentage of recycled material increased, with the BR 100 block having 15% less specific mass than the BC block (Table 7). This was due to the lower specific mass of the recycled aggregates.

According to the results from average values of compressive resistance for the blocks, it can be concluded that the presence of recycled aggregates in the mixture reduces the compressive strength of the block, however, the BR 50 block had a higher compressive resistance than that observed for the BR 30 block (Table 7). This factor may be related to the amount of fine material present in the recycled aggregates. These occurred in larger quantity in the BR 50 blocks, which allowed for greater filling of voids, strengthening its composition. On the other hand, the excess of fines in BR 100 may have compromised its compressive strength because it caused the absorption of the cement hydration water.

In all cases, however, the average results were higher than those found by other authors[10, 11, 12, 13], which was due to the industrial process used to produce the blocks as well as the mixture used.

4.3 Relationship to normative parameters

Despite the apparently good results obtained in the recycled blocks, it is important to compare them with a Brazilian technical standard[11], which classifies the blocks according to resistance and water absorption parameters. The summary of this classification can be seen in Table 8.

Tab. 8: Classification of blocks according to[9].

BC Family	According to resistance criteria it can be classified as class A, because it has fbk higher than 8 MPa. According to water absorption, it meets the maximum criterion of 10%.
BR 30 Family	It belongs to class B, with an fbk of between 6 and 8 Mpa, and meets the criteria of water absorption.
BR 50 Family	It belongs to Class A, with an fbk above 8 Mpa, and meets the criteria of water absorption.
BR 100 Family	According to the results of simple compressive strength, it belongs to Class A. As its average water absorption was higher than 10%, it did not meet the average absorption requirements, however, all blocks in the sample had water absorption below 12%, meeting, therefore, the criterion for individual absorption.

5. FINAL CONSIDERATIONS

According to the results obtained in this research, the possibility of using of mixed recycled aggregates for the production of quality concrete blocks was verified.

The dimensional criteria and compressive strength parameters evaluated showed that recycled blocks are equivalent to conventional blocks in terms of normative classification, though it is important to observe the water absorption before specifying the material.

In this way, this study has contributed to the insertion of mixed recycled aggregate as a useable material in the production of concrete blocks, reducing the exploitation of natural resources, removing waste from the environment, and contributing to the diffusion of sustainable practices in construction.

REFERENCES

[1] CBIC - Câmara Brasileira da Indústria da Construção. PIB Brasil e Construção Civil. Disponível em:<http://www.cbicdados.com.br/menu/pib-e-investimento/pib-brasil-e-construcao-civil>. Acesso em: 27 set. 2017.

[2] ABRECON - Associação Brasileira para Reciclagem de Resíduos de Construção Civil e Demolição. Curso sobre gestão de resíduos da construção civil e operação de usina de reciclagem de entulho. São Paulo, 2016.Disponível em: <www.abrecon.org.br/entulho/>. Acesso em: 27 set. 2017.

[3] ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2016. São Paulo, 2017.

[4] ALMEIDA, R. R. P.; SILVA, M. A.; CHAVES, A. D. C. G.; FORMIGA, W. A.; MEDEIROS, A. P.; CRISPIM, D. L.; CAJÁ, D. F.; PAIVA; A. C. C.; SILVA, F. T.Identificação e análise dos impactos ambientais gerados na indústria da construção civil. Revista INTESA, v. 9, n. 1, p. 39-46, 2015.

[5] BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA 307, de 05 de julho de 2002. Estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil. Diário Oficial da União, Brasília, 2002.

[6] GUSMÃO, A. D. Manual de Gestão dos Resíduos da Construção Civil. Camaragibe, PE:CCS Gráfica, 2008. 140 p.

[7] ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15116: Agregados reciclados de resíduos sólidos da construção civil: utilização em pavimentação e preparo de concreto sem função estrutural: requisitos. Rio de Janeiro, 2004.

[8] LORDSLEEM JÚNIOR, A. C. Alvenaria de vedação com blocos de concreto: Melhores práticas.São Paulo: ABCP, 2012. 61 p.

[9] ABNT-NBR 6136: Blocos vazados de concreto simples para alvenaria: requisitos. RJ, 2014.

[10] SOUSA, J. G. G. Contribuição ao estudo da relação entre propriedades e proporcionamento de blocos de concreto: aplicação ao uso de entulho como agregado reciclado. 2001. 120 f. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2001.

[11] PAULA, P. R. F. Utilização dos resíduos da construção civil na produção de blocos de argamassa sem função estrutural. 2010. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2010.

[12] LINTZ, R. C. C.; JACINTHO, A. E. P. G. A.; PIMENTEL, L. L.; GACHET-BARBOSA, L. A. Estudo do reaproveitamento de resíduos de construção em concretos empregados na fabricação de blocos. Revista IBRACON de Estruturas e Materiais, v. 5, n. 2, p. 166-181, 2012.

[13] MARTIN-MORALES, M.; CUENCA-MOYANO, G.M.; VALVERDE-ESPINOSA, I.; VALVERDE-PALACIOS, I. Effect of recycled aggregate on physical-mechanical properties and durability of vibro-compacted dry-mixed concrete hollow blocks. Construction and Building Materials. v. 145, p. 303-316, 2017.

[14] ABNT - NBR 7211: Agregados para concreto: especificação. RJ, 2009.

[15] FERNANDES, I. D. Blocos e Pavers: produção e controle de qualidade. 4. ed. São Paulo: Treino Assessoria e Treinamentos Empresariais Ltda., 2013. 200 p.

[16] ABNT - NBR 12118: blocos vazados de concreto simples para alvenaria: métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2013.

[17] ULSEN, C.; KAHN, H.; ÂNGULO, S. C.; JOHN, V. M. Composição química de agregados mistos de resíduos de construção e demolição do Estado de São Paulo. REM: R. Esc. Minas. v. 63, n. 2, p 339-346, 2010.

Authors:

Prof. Dr.-Ing. Stela Fucale sfucale@poli.br / sfucale@yahoo.com.br
MSc Ing Camila Rodrigues camilaborba.r@gmail.com
Ing Camilla Lima camilla-lais@hotmail.com
University of Pernambuco
Rua Benfica, 455, Madalena
CEP: 50.720-001
Recife-PE, Brazil

Fucale, S., Estolano, V.

Evaluation of physical and mechanical properties of concrete made with recycled aggregates from precast concrete industry waste

1. INTRODUCTION

In many places throughout the world, the use of recycled concrete aggregate in construction has increased due to the economic, environmental, and social benefits it brings. However, as is the case in Brazil, there is still a shortage of companies that to treat the waste and the necessary machinery comes at a high cost, preventing the price of the recycled aggregate from being attractive to the consumer market. Another important factor is the Brazilian construction industry culture, which widely uses natural raw materials, traditional production processes, and whose designers tend to doubt the performance of recycled concrete aggregates when compared to natural aggregates. It is observed in the literature [1, 2, 3] that recycled aggregate, in general, presents smaller specific mass values in comparison with natural aggregate, as well as higher absorption indices and powder content. Although there is no consensus in the literature, the incorporation of recycled concrete aggregate results in a decrease in the mechanical performance of the concrete.

The evaluation of the mechanical performance of concrete encompasses tests such as compressive strength and modulus of elasticity analysis. The carrying out of these tests reveals the characteristics of the material in order to verify if it is suitable for specific applications, and therefore can determine how the incorporation of recycled aggregate will affect the concrete's properties. The knowing the modulus of elasticity is of great importance for the execution of a construction project, since its value assists in the prediction of deformations, in the determination of tension between the concrete and steel of prestressed reinforced concrete structures, and in the calculation of tension resulting from retraction and repression [4]. The modulus of elasticity is important for the design of structures in the serviceability limit state and in controlling the width of cracks [5].

Studies show [6,7,8] that the value of the modulus of elasticity drops as the amount of aggregate concrete residue incorporated into the concrete increases. This is due to the fact that porosity influences the stiffness of the concrete. The higher the recycled aggregate content, the greater the porosity and, consequently, the lower its stiffness and modulus of elasticity.

The use of recycled concrete aggregate in Brazil is restricted to non-structural concrete. However, in some countries, such as Portugal, Spain, the United Kingdom, and Germany, the use of recycled concrete aggregate in structural concrete is not only allowed but required. It is mandatory for structural concrete to contain at least 20% recycled concrete aggregate, provided that certain prerequisites are followed [5]. Therefore, it is important to carry out academic studies on the feasibility of using recycled aggregates in structural concrete in countries that do not yet have standards defined for this purpose.

In a prefabricated concrete industry, concrete production has a high potential for recycling because it is not mixed with other materials, as is the case with the mixed recycled aggregate [9].

The current study was carried out at a prefabricated concrete factory located in northeastern Brazil, in order to provide a solution to the waste being generated and accumulating in large volumes at the company's facilities. The article focuses on the evaluation of the physical and mechanical properties of concrete produced using recycled aggregates.

2. EXPERIMENTAL DESIGN

2.1 Materials

The natural aggregates utilized were: gravel of maximum size 19.0 mm (BN 19) and 12.5 mm (BN 12), both of granite origin. The fine aggregate was a natural quartz sand of maximum size 2.4 mm (AFN).

The recycled aggregates were obtained by crushing the concrete residue with a jaw crusher and laboratory scale hammer. The aggregates were separated by mechanical sifting with two different maximum dimensions: one of 2.4 mm (AFR), similar to fine sand, and the other of 6.3 mm (AR 6.3). Due to the fact that AR 6.3 aggregate production was 3 times greater than NFA, a manual sieving of the AR 6.3 was subsequently performed using a 4.8 mm mesh sieve. This sieving was aimed at obtaining an aggregate with a maximum dimension of 4.8 mm (AR 4.8), and this was mixed with the AFR to produce a mixture of aggregates with 50% AFR + 50% AR 4.8 (AFR + AR 4.8).

The granulometric curve of the aggregates is shown in Figure 1 and its properties are listed in Table 1. The characterization of the small and large aggregates was conducted according to the Brazilian Association of Technical Standards [10,11,12,13,14,15]. The cement used in the concrete production was of type CP-V ARI (high initial strength), typically used for prefabricated concrete.

Fig. 1: Aggregate size distribution.

Tab. 1: Aggregate properties.

PROPERTY	NATURAL AGGREGATE			RECYCLED AGGREGATE		
	AFN	BN 12	BN 19	AFR	AR 4.8	AR 6.3
Maximum diameter(mm)	2.4	12.5	19.0	2.4	4.8	6.3
Fineness modulus	1.99	6.24	8.27	1.84	4.12	4.66
Water absorption (%)– 24 h	0.53	1.12	0.72	12.65	7.58	7.55
Specific mass (g/cm³)	2.54	2.61	2.62	2.36	2.39	2.44
Powder content (%)	4.05	0.72	0.46	8.50	5.83	5.91
Los Angeles abrasion(%)	-	20.48	26.49	-	-	25.67

2.2 Concrete composition

The concrete mixtures being prepared daily in the prefabricated industry were used as reference standards. Mixture C1, a fluid concrete with a slump of 230±20 mm, was initially taken as reference. Tests were performed replacing AFN by the AFR + AR4,8 composition in percentages of 30%, 50%, and 100%. However, concrete with 100% recycled aggregates presented an exaggerated loss of workability, to the point of presenting slump values close to zero. It was concluded that it was not worth adding water to attempt to reach the desired consistency, because such a large increase in the w/c ratio would lead to a great decrease in strength.

Considering this, the decision was made to perform the 100% substitution with a dry concrete, where a possible increase in the amount of water to improve compaction would not reduce its strength, since dry concretes ("no slump" concretes) do not follow Abrams' Law. For this concrete, the total substitution of natural aggregate with recycled (C2-100) was carried out not only with the fine fraction, but also with the coarse fraction.

The superplasticizer additive used was MC Bauchemie brand, based on polycarboxylate, with the specification PowerFlow 1180. The details of the blends used for the experiments are shown in Table 2, with the superplasticizer content referring to its percentage mass in relation to the cement mass.

2.3 Tests

The following physical and mechanical tests were performed using 10x20 cm cylindrical specimens at 105 days of curing: axial compressive strength [16], static modulus of elasticity [17], splitting tensile strength [18], and water absorption, void index, and specific mass [19].

3. RESULTS AND DISCUSSION

The results obtained for the physical and mechanical properties of the reference concrete and the recycled concrete are presented in Table 3, where the mean values plus or minus the standard deviation ($\mu \pm \sigma$) are shown and described in detail below.

With regard to the axial compressive strength of concrete with natural and recycled aggregates, Figure 2, concrete C1-30 obtained a resistance superior to the others, while concrete C1 (ref) and C1-50 had almost equal values. In the C2 group, the

difference was 19.72 MPa and the value for C2 (ref) concrete was 36.61% higher than that of C2-100.

EVANGELIST and BRITO [7] carried out bulk substitutions with recycled aggregates and found, at 28 days, an axial compressive strength of 59.4 MPa without recycled aggregate, and values of 61.3 MPa and 61.0 MPa for substitutions of 30% and 100%, respectively. SOARES et al. [3] found an axial compressive strength of 48.0 MPa with no recycled aggregate and 50.3 MPa for concrete with 100% recycled concrete aggregate.

Tab. 2: Composition of the concrete mixes.

	C1 (ref)	**C1-30**	**C1-50**	**C2 (ref)**	**C2-100**
Cement (kg/m³)	486.1	473.4	451.8	367.2	324.1
AFN (kg/m³)	967.6	629.8	447.8	1028.2	-
BN 12 (kg/m³)	288.0	279.9	267.1	932.7	-
BN 19 (kg/m³)	529.9	516.6	493.0	-	-
AFR (kg/m³)	-	142.0	225.9	-	907.4
AR4.8 (kg/m³)	-	142.0	225.9	-	-
AR6.3 (kg/m³)	-	-	-	-	823.1
Water/cement ratio	0.36	0.36	0.36	0.39	0.45
Superplasticizer (%)	0.6	0.6	0.6	0.3	0.3
Mortar content (%)	0.55	0.55	0.55	0.53	0.53
Slump test (mm)	240	230	220	-	-
Fresh concrete density (g/cm³)	2.45	2.38	2.27	2.47	2.18

Tab. 3: Physical and mechanical properties of hardened concrete mixes.

Mixtures	**Axial compressive strength (MPa)**	**Modulus of elasticity (GPa)**	**Splitting tensile strength (MPa)**	**Water absorptionby immersion(%)**	**Void index (%)**	**Dry density (g/m^3)**
C1 (ref)	84.69 ± 3.42	42.03 ± 0.33	6.03 ± 0.78	2.89 ± 0.26	6.90 ± 0.60	2.375 ± 0.020
C1-30	87.13 ± 3.50	40.74 ± 0.59	6.09 ± 0.52	3.55 ± 0.42	8.20 ± 0.92	2.312 ± 0.016
C1-50	84.81 ± 3.61	38.95 ± 0.52	5.10 ± 0.37	4.08 ± 0.18	9.30 ± 0.40	2.272 ± 0.020
C2 (ref)	73.58 ± 2.79	43.50 ± 0.29	4.97 ± 1.11	2.57 ± 0.17	6.10 ± 0.40	2.371 ± 0.006
C2-100	53.86 ± 2.54	28.11 ± 0.29	4.75 ± 0.19	6.15 ± 0.38	12.8 ± 0.68	2.088 ± 0.020

The static modulus of elasticity was observed to decrease when the percentage of recycled aggregates increased (Figure 3). In the C1 group, there was a decrease in the modulus of elasticity relative to the reference concrete C1-ref for concretes C1-30 and C1-50 of 3.07% and 7.33%,respectively.In the C2 group, the static modulus of elasticity for C2-100 concrete decreased 35.38% in relation to that of concrete C2-ref.

Fig. 2: Axial compressive strength.

Fig. 3: Modulus of elasticity.

The results obtained were consistent with those found in the literature. In the research, LI [20] found a decrease in the modulus of elasticity with an increasing percentage of recycled aggregates, but this decrease was not linear. There was a 40% decrease in the modulus of elasticity for concrete with 25% recycled aggregate and a 45% decrease for concrete with 100% recycled aggregate. In the EVANGELISTA and BRITO [7] study, there was a 3.7% decrease in the modulus of elasticity for concrete with 30% recycled aggregate when compared to concrete without recycled aggregate, a result very close to that found in the current study. For SOARES et al. [3], decreases of 5.8% for 25% recycled aggregate and 11.3% for 100% recycled aggregate were found.

For splitting tensile strength, no trend in the values obtained in relation to the amount of recycled aggregates was observed, as shown in Figure 4.In the C1 group, the diametral compression tensile strength was stable for concrete C1-30, which differed by only 0.06 MPa from that concrete C1 (ref), corresponding to an increase of 0.99%. For the C1-50 concrete, however, there was a decrease of 0.93 MPa compared to C1-ref, equivalent to a decrease of 15.42%. For the C2 group, the tensile strength of C2-100 concrete decreased by 4.43% from that of C2-ref concrete.

It is important to note that, for the concretes of group C2 (C2 (ref) and C2-100), only two specimens were ruptured to determine the mean tensile strength. There was a difference of 1.57 MPa between the test specimens of concrete C2 (ref), resulting in a coefficient of variation of 22%. This may have produced a distortion in the final value.

Fig. 4: Splitting tensile strength.

The results for absorption, void index, and specific dry mass were influenced by the amount of recycled aggregate, as shown in Table 3. There was an increase in absorption and in the void index and a decrease in specific dry mass as the amount of recycled aggregates increased. Concretes C1(ref) and C2(ref) had the lowest values for absorption and void index and the highest dry specific mass values. The C2-100 concrete presented the highest values of absorption and specific mass.

Results of tests such as GONÇALVES [21] and SOARES et al. [3] suggest an increase in water absorption and decrease in specific mass as the amount of recycled aggregates in the concrete increases. This is due to the presence of adhered mortar on the aggregate particles, responsible for increasing porosity of the concrete, increasing the number of voids, and consequently increasing absorption and reducing specific mass.

4. FINAL CONSIDERATIONS

Axial compressive strength was not compromised for the C1 group by the addition of recycled aggregates. In fact, there was a slight increase when adding 30% and similar values when adding 50%, compared to the reference concrete. For the C2 group, the addition of recycled aggregate caused a decrease of strength in relation to the concrete made with natural aggregates.

There was an increase in absorption and a decrease in specific mass as the content of recycled aggregates in the concrete increased. Mixtures C1(ref) and C2(ref), without recycled aggregate, had the lowest absorption values and the greatest specific mass, in comparison with the other mixtures. Absorption increased by 0.66% for the C1-30 concrete compared to the C1(ref), and by 1.19%for the C1-50 concrete compared to the C1-30. From concrete C2(ref) to C2-100 there was an increase of 3.58%.

No relationship was observed between the inclusion of recycled aggregates and the splitting tensile strength in the C1 group. Concretes C1(ref) and C1-30 had similar

values of 6.03 MPa and 6.09 MPa, respectively. In group C2, there was a decrease of 4.43% in the splitting tensile strength of concrete C2-100 in relation to C2(ref).

A decrease in the modulus of elasticity was observed with an increasing percentage of recycled aggregates. This factor must be considered when making structural calculations, since the decrease of the modulus of elasticity means in an increase in the deformation of the concrete.

The increase in the void index as the percentage of recycled aggregates increased is one of the factors that explains not only increased absorption but also the decrease in the specific mass and modulus of elasticity of the concrete, as these factors decrease stiffness and impede the transmission of ultrasonic waves in the dynamic test.

Finally, it can be affirmed that there was no interference in axial compressive strength through use of this material, nor in the splitting tensile strength. There was, however, an increase in absorption and a decrease in the modulus of elasticity and specific mass, which are not sufficient to technically prevent the use of recycled concrete aggregates.

Such variations in properties should be taken into consideration during project design, especially for constructions that are underground or exposed to aggressive agents, because an increase in the void index and absorption may mean a greater porosity, and consequently a more propitious environment for the entry of agents that can cause pathologies in concrete.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank CAPES (Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel) for the scholarship and the company of precast concrete PDI (Pernambuco Industrial Development) for the support during the research.

REFERENCES

[1] BRITO, J., SOARES, D., FERREIRA, J., PACHECO, J. “In situ materials characterization of full-scale recycled aggregates concrete structures”. Construction and BuildingMaterials, v.71, pp.237-245, Sep. 2014.

[2] CAVALCANTI, N.L.Q. Avaliação de propriedades físicas e mecânicas de concretos produzidos com agregados reciclados graúdos de resíduos da construção civil. Dissertação de M.Sc., Universidade de Pernambuco (POLI/UPE), Recife, PE, Brasil, 2014.

[3] SOARES, D., BRITO, J., FERREIRA, J., PACHECO, J. “Use of coarse recycled aggregates from precast concrete rejects: Mechanical and durability performance”. Construction and Building Materials, v. 71, pp. 237-245, Sep. 2014.

[4] SOUZA, P.S.L., MOLIN, D.C.C., PICANÇO, M.S., MACEDO, A.N., VASCONCELOS, A.L.R., SOUZA, J.V.B. “Avaliação do módulo de elasticidade em concreto com metacaulim de alta reatividade, proveniente de rejeito industrial”. Matéria (Rio J.), v. 20, n. 4, pp. 982-991, Out. 2015.

[5] SILVA, R.V., BRITO, J., EVANGELISTA, L., DHIR, R.K. “Design of reinforced recycled aggregate concrete elements in conformity with Eurocode 2”. Construction and Building Materials, v. 105, pp. 144-156, Dec. 2015.

[6] BRITO, J., ROBLES, R. “Recycled aggregate concrete methodology for estimate its long term properties”. Indian Journal of Engineering & Materials Sciences, v.17, n.6, pp.449-462, Dec. 2010.

[7] EVANGELISTA, L., BRITO, J. “Mechanical behaviour of concrete made with fine recycled concrete aggregates”. Cement & Concrete Composites, v. 29, pp. 397-401, Jan. 2007.

[8] MEHTA, K.P., MONTEIRO, P.J.M. Concreto: microestruturas, propriedades e materiais, 1a Ed, São Paulo, IBRACON, 2008. 674 p.

[9] TOKUDOME, M. “A sustentabilidade da indústria de pré-fabricados”. In: Encontro Nacional de Pesquisa-Projeto-Produção em Concreto Pré-Moldado, 1°, São Carlos, SP, Brasil, 2005.

[10] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 248. Agregados – Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

[11] ___NBR 52. Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro, 2003.

[12] ___NBR NM 30. Agregado miúdo – Determinação da absorção de água. Rio de Janeiro, 2001.

[13] ___NM 53. Agregado graúdo – Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro, 2009.

[14] ___NM 46. Agregados – Determinação do material fino que passa através da peneira 75 µm por lavagem. Rio de Janeiro, 2003.

[15] ___NBR NM 51. Agregado graúdo – Ensaio de abrasão “Los Ángeles”. Rio de Janeiro, 2001.

[16] ___NBR 5739. Concreto – Ensaios de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2007

[17] ___NBR 8522. Concreto – Determinação do módulo estático de elasticidade à compressão. Rio de Janeiro, 2008.

[18] ___NBR 7222: Argamassa e concreto – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 1994.

[19] ____NBR 9778. Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, v. 2, 2009.

[20] LI, X. “Recycling and reuse of waste concrete in China. Part I. Material behaviour of recycled aggregate concrete”. Resources, Conservation and Recycling, v.53, pp. 34-44, Nov. 2008.

[21] GONÇALVES, M.S. Análise da viabilidade técnica de utilização de resíduos de concreto oriundos da pré-fabricação como agregado graúdo para produção de novos concretos. Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS). São Leopoldo, 2011.

Authors:

Prof. Dr.-Ing. Stela Fucale sfucale@poli.br / sfucale@yahoo.com.br

MSc Ing Victor Estolano victorestolanolima@gmail.com

University of Pernambuco

Polytechnic of Pernambuco

Rua Benfica, 455, Madalena

CEP: 50.720-001

Recife-PE, Brazil

Gridchin AM, Lesovik RV, Klyuev SV, Ageeva MS, Mitrokhin AA

Fine-grained concretes on composite binder.

1.Einleitung/ Indroduction

The experience of the world cement science and industry testifies to the ever more intensive development of the production of clinker binders with mineral additives, including ultra- and nanoscale, and new high-strength concretes based on them. The increased proportion of mineral additives in the binders occurs due, first of all, to the need for energy saving during their production [1-4].
The main reasons for the "assortment" explosion of binders include the growing diversity of the needs of civilization, active development of science and technology of binders, and further expansion of technical capabilities of industry. Obviously, in the foreseeable future, priority will still be given to modified and mixed binders. Experimental and theoretical research and development are carried out in the direction of optimizing the compositions of binders with additives, studying the processes of their structure formation and properties, testing of new types of additives, including ultradisperse [5-8,10-13].
At the same time, protection against corrosion is a major world problem, because according to different statistical estimates, from 15 to 75% of the structures are exposed to corrosive media and about 30% of them require protection. In addition, according to various expert estimates, from 5 to 10% of building structures fail out of service annually [9].
The issues of quality and durability of building structures, both in technical and economic aspects, attract increasing attention of builders. It is obvious that in many cases it is economically justified to increase the initial costs for the manufacture of structures and their reliable protection, if this reduces the number and cost of repairs during operation. Conventional cement concretes have sufficiently high protective properties in relation to the reinforcement. High alkalinity of pore moisture is maintained due to the presence of a significant amount (up to 15%) of $Ca(OH)_2$ in the solid phase of the cement stone and the stock of the clinker stock in the cement stone of normal hardening concrete. However, in the case of composite binders (CB), it is necessary to take into account the absorption of lime by finely dispersed siliceous components.
Therefore, the emergence of CB of the new generation highlights issues related to the specific features of the protective action of concretes on their basis with respect to steel reinforcement.

2. Versuchsdurchführung/ Experimental program

2.1. Ausgangsmaterial/ Raw Materials

To carry out the research, the cements manufactured by CJSC Belgorodcement CEM I 42.5 N GOST 31108-2003 [112] were used. Chemical and mineralogical composition, normal density and setting time for cements are given in Tables 2.1-2.3. The specific surface area of cement was in the range of 300-330 m^2 / kg.

Table 1
Chemical composition of cement CEM I 42,5H

Chemical composition, mass. %								
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO3	R2O	CaOсв	ппп
22,49	4,77	4,40	67,22	0,44	2,00	0,62	0,35	0,23

Table 1
Mineral composition of cement clinker

Actual mineral composition of cement clinker, %			
C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
62,5	16,8	6,4	12,4

Table 3
Physical and mechanical properties of cement CEM I 42,5 H

Degree of fineness		normal density of cement paste %	Setting time (hour:min)		Binder/ Cement	RK mm	Breaking strength, MPa						Content,%	
							Normal hardening				TBO			
							bending		Compression					
Coming through the screen №008,%	Specific surface , м²/kg		Start	Finish			3 сут	28 сут	3 сут	28 сут	bending	Compression	Mineral additives	SO^3
91,0	356	25,5	2:20	3:30	0,38	115	5,2	7,8	32,2	49,6	5,6	37,8	-	2,23

Quartzite sandstones are almost monomineral rocks of fine-grained structure, massive, less often coarse-grained texture. The mineral is quartz.
When quartzite sandstone is crushed, an average of 17% of the fraction is less than 5 mm. The modulus of such a screening is on average 4.7.

Abb.5: Shape and morphology of the cleavage surface of the quartzite sandstone of the Lebedinsky deposit

When grinding composite binder, Superplasticizer (SP) was introduced into its composition with the usual (non-standardized) air entrainment of "Polyplast SP-1" in the form of a powder (microgranules) that meets the requirements of TU 5870-005-58042865 (hereinafter referred to as SP). The joint venture is an analog of plasticizers "C-3" according to TU 5870-002-58042865-03 with change. 1 and "Demofiks" according to TU 5870-004-58042865-04.

2.2. Experimental Process

The main experimental studies were carried out at the Center for High Technologies of the BSTU named after V.G. Shukhov, the testing center "BSTU-sertis", in the laboratories of the department of construction materials science, products and structures of the Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov.
The determination of the hydraulic activity of the silica-containing components consisted in evaluating their ability to absorb lime from its saturated solution. The tests were carried out according to the following procedure:
Applied devices and materials:

a) saturated solution of lime;
b) 0.05 n hydrochloric acid solution;
c) orange methyl indicator;
d) a tripod with a 50 ml burette;
e) a glass heat-resistant flask with ground glass stopper;
e) glass for titration;
g) a sample pipette.
The analyzed sample weighing 100 g was dried to constant weight, a sample of 5-10 grams was taken, and a saturated solution of lime was poured in the ratio of the sample to the solution of 1:50. The prepared specimen was steamed in a closed vessel according to the regime corresponding to the regime of heat treatment of concrete or kept at t = 20 + 0.5 ° C for 28 days. Then, 0.05 N hydrochloric acid was titrated.
The amount of absorbed lime was calculated by the formula:

$$d=\frac{P-P_1}{g};$$

where g is the sample weight of the sample being analyzed, r; P is the amount of CaO in mg contained in 1 liter of a saturated solution of Ca $(OH)_2$; P_1 - the amount of CaO in mg remaining in the solution after steaming the sample was determined by the formula:

$$P_1=\frac{T_{HCL}V_{HCL}}{V_{\text{ПР}}};$$

Where THCL - hydrochloric acid titer equal to 1400 mg / l; VHCL - volume of 0.05 N hydrochloric acid consumed for titration of 50 ml;
VPR - volume of sample solution, ml.
Studies of structure-phase state was performed using an X-ray diffractometer ARLX'TRA; X-ray fluorescence analysis of elements - ARL9900 Intellipower Workstation.
For photomicrographs surface, grain size of the microstructure of the hardened binders was used a scanning electron microscope of high resolution TESCAN MIRA 3 LMU, including energy dispersive spectrometer (EDS) X-MAX 50 Oxford Instruments NanoAnalysis for electron probe microanalysis.

3. Ergebnisse und Diskussion/ Results and discussion

The hydraulic activity of the materials most widely used as the silica-containing components of composite astringents (natural and technogenic sands, slags, volcanic rocks, etc.) have been studied in numerous works by Russian and foreign experts. Of great importance are the features of the manifestation by such materials of pozzolanic and hydraulic properties from the point of view of their application in reinforced concrete structures in the composition of CB and their influence on the safety of reinforcing steel and the durability of concrete.
The pozzolanic reaction is characterized by the fact that, at room temperature, the mixture is hardened from pozzolan, calcium hydroxide and water. Although pozzolans, as such, are absent in natural and anthropogenic sands with a high degree of dispersion, achieved by mechano-chemical activation, a transition of a part of the mineral crystalline material to amorphous material takes place. As a result, due to the acquired reserve of free energy and thermodynamic instability, the amorphized particles of non-clinker components can exhibit hydraulic activity. The products of interaction of natural and technogenic sands with calcium hydroxide are known to be mainly low-basic C-S-H (I) hydrosilicates.

The main factors determining the hydraulic activity of sands are: the dispersity, granulometry of the material particles and the content of the glass phase in them. When using technogenic sands (quartzite sandwich waste) as a component of HF, the dispersion and granulometry become significant values of their hydraulic activity. In addition, an important role played by the presence in the composite binding superplasticizer dry, since the presence of the latter in the hydrating cement system capable of catalytically transform the kinetics of the interaction of calcium hydroxide and the active components of the siliceous component.
In this connection, the features of the manifestation of the reaction activity of silica-containing components of various genesis from the point of view of their application in reinforced concrete structures in the composition of composite binders and their influence on the safety of reinforcing steel and the durability of concretes were considered.
To determine the nature and kinetics of calcium hydroxide binding by finely dispersed natural and technogenic sands, their hydraulic activity was determined.
The essence of the method consisted in determining the amount of unbound $Ca(OH)_2$ in the saturated lime by titration of a solution according to the analysis of sorption-desorption curves, as well as by counting residual not hydrated grain in polished sections fine concrete samples of ocular grid under a microscope (tab. 4).

Table4

Hydraulic activity of finely grained sands

Name a silica-containing component	Specific surface, Ssp, m^2/g	Hydraulic activity, m2/g	
		Accelerated methodology of SRIRC	Titration
Quartz sand of Sychevsky quarry	480	33,8	23,5
Screening of crushing of quartzite sandstone of Lebedinsky deposit	337	34,1	22,2
	420	39,5	28,3
	508	48,7	36,1

Determination of the hydraulic activity of the materialsstudied showed that natural and technogenic sands belong to the group of weakly active modifiers.
Experimental data indicate that the activity of sand on the binding of $Ca(OH)_2$ is more pronounced when steaming the samples (accelerated procedure) at t = 85 ° C. Obviously, for calculation it is inappropriate to use this activity characteristic, because, on the one hand, the diffusion inhibition of the binding process is minimal, and on the other hand it is limited by the test time (1 month). The obtained values of the activity do not correlate with the results of the pH change of the liquid phase of concretes on CB, obtained in other works by V.N. Young, G.M. Rushchuk, P.I. Barykina. In addition to the quantitative characteristics of the activity of mineral modifiers, an important role is played by qualitative characteristics, i.e. products of growths, since high and medium basic hydrosilicates (Ca / Si >1.5), unlike low-basic hydrosilicates (Ca / Si<1.5), form a highly alkaline medium, pH ≥ 11.80 even in the absence of a stock in the system free $Ca(OH)_2$, as evidenced by the results below.
The degree of hydration is one of the important criteria for assessing the state of concrete in the context of its protective properties with respect to the reinforcement, since it makes it possible to quantitatively fix the supplies of the clinker stock in the formed cement stone of concrete. It was determined by X-ray analysis. Samples from TMTS-50 were used for testing with the use of screening of quartzite sandstones as a control. CEM I 42.5 N. The samples were hardened under normal conditions and under conditions of heat and moisture treatment (3 + 6 + 3 mode at t = 80 ° C). The degree

of hydration for the samples subjected to heat and moisture treatment was determined immediately after heat and moisture treatment, then after 28 days, 3 months and 6 months of storage in a normal hardening chamber, and for samples without steaming - after 7, 28 days, 3 months and 6 months storage in normal conditions.
The essence of the x-ray determination of the degree of hydration is to establish a decrease in the height of the diffraction line with d = 1.76 Å of alite in cement stone compared to this line in unhydrated cement. The degree of hydration was determined in two ways:
- by the integrated intensity of the C3S alite line;
- at the maximum intensity of the line 1.76 Å belonging to the alite - C3S.
The analysis of the obtained data (Table 5) showed that the degree of hydration of the samples after steaming is higher than under hardening under normal conditions for all kinds of binders at all times of the test. The process of hydration of all the astringents under investigation is active at the initial time of hardening to 28 days, after which the intensity of the process is significantly reduced in 3 months, the changes are very insignificant. The greatest activity of hydration processes with samples from TMC-50 is apparently related to the effect of the separation of clinker mineral particles, which initiates an increase in the contact area of clinker minerals and water, which results in an expansion of the space in which hydration products accumulate. This, in the final result, enhances the kinetic process of deepening the degree of hydration of alite and cement in general. The peculiarities of the hydration processes of VNV-50 are explained by the presence of water-soluble organic compounds (in our case, SP-1) in their compositions. The latter, adsorbed on the surface of the hydration-active particles of clinker minerals and other amorphous siliceous substances, temporarily interfere with their chemical interaction with the mixing water, i.e. slow the process of wetting the highly developed surface of the binder. As a result, the amount of mixing water necessary to obtain a normal concentration of the test based on the superplasticizer is reduced. The maximum approach of hydrating binder particles per unit volume creates the conditions for the occurrence of chemical and physico-chemical processes in a constrained volume.
Table**5**

The results of determining the degree of hydration (%) composite binders

Hardening conditions	Age	Binder type		
		CEM I 42,5 H	Thin-milled multicomponent cement -50	a binder with low water demand -50
			Screening of quartzite sandstone fragmentation	
Normal hardening	7 days	57/40	68/47	54/52
	28days	72/48	74/51	61/54
	3 months	73/51	78/65	70/57
Heat and humidity treatment	1 days.	71/47	76/55	66/59
	28days	83/57	85/57	70/64
	3 months	84/70	87/64	83/67

Note: Above the dash - the values of the degree of hydration, determined from the integrated intensity of the line 1.76 Å C3S, below the line - the same, at the maximum intensity of the line.

Nevertheless, due to the increase in the water viscosity in thin interlayers, its mobility and, consequently, the migration rate to the surface layers of the binder particles decreases, which in turn is accompanied by a slowdown in the processes of their chemical interaction, i.e. the kinetic regularity of hydration processes changes. In addition, it should be noted that the distance between particles in the "superplasticizer-water" system is minimal, and the free space is filled

with ultra-small particles of the mineral additive interacting with the products of hydration of clinker minerals with the formation of additional portions of low-basic calcium hydrosilicates such as C-S-H I).

In general, the values of the degree of hydration of CB are comparable with the degree of hydration of ordinary Portland cement, but the unhydrated stock of the clinker stock in them is much less than that shown in Table 6

Table 6

The results of the determination of the non-hydrated stock of the clinker stock in composite binders

<table>
<tr><td rowspan="3">Age</td><td colspan="3">Binder type</td></tr>
<tr><td rowspan="2">CEM I 42,5 H</td><td>Thin-milled multicomponent cement MC-50</td><td>a binder with low water demand -50</td></tr>
<tr><td colspan="2">Screening of quartzite sandstone fragmentation</td></tr>
<tr><td>Normal hardening</td><td>17/45</td><td>9,5/15,5</td><td>8/17</td></tr>
<tr><td>Heat and humidity treatment</td><td>15/22</td><td>8,5/16</td><td>8/16</td></tr>
</table>

Note: Above the bar - the values of the non-hydrated stock, determined from the integrated intensity of the line 1.76 Å C3S, below the line - the same, at the maximum intensity of the line.

Analyzing the obtained data, it can be stated that Belgorod portland cement and the investigated composite knitting agent for clinker stock reserves are capable of preserving the protective properties of concrete on their basis for a long time in relation to the reinforcement.

4.Zusammenfassung/ Conclusions

Thus, it can be concluded that composite binders made using screening quartzite sand screenings are able to passivate steel reinforcement if the degree of hydration after the early incubation period stabilizes to six months and reaches 80-85% with a residual clinker stock of 5-6%. A system with such quantitative hydration characteristics is capable of self-repair against destructive phenomena. Exceeding these limits by the system obviously leads to a marked degradation of the concrete with the depletion of the clinker stock, and, in the final analysis, to the loss of protective properties with respect to steel reinforcement by concrete.

Literatur/ References

[1] Lesovik V.S., Perkova M.V. Architectural geography as an account of the development of ideas of V.G. Shukhov / Architectonics of engineer V.G. Shukhov: materials of the international scientific and practical conference dedicated to the 160th anniversary of the birth of V.G. Shukhov, November 13-14, 2013. – M.: MARCHI, 2013. p. 177 – 179.

[2] Ageeva M.S., Shapovalov S.M., Botsman A.N., Ishchenko A.V.To the use of industrial wastes in the production of binders // Bulletin of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 2016 № 9 . p. 58-62.

[3] Lesovik V.S. Geonics (geomimetics) as a transdisciplinary research area / Higher education in Russia. 2014. № 3. p. 77-83.

[4] Lesovik V.S. Geonics (geomimetics). Examples of realization in building materials science (monograph) / Belgorod: BSTU publishers, 2014. 196p.

[5] Lesovik V.S. Technogenic metasomatism in building materials science / International collection of scientific works "Building Materials". Novosibirsk 2015. p. 26-30.

[6] Lesovik R.V., Leshchev S. I., Ageeva M.S., Karatsupa S. V., Alfimova N. I. The Use Of Zeolite-ContainingRottenstone Powder For The Composite Binding Production // International Journal of Applied EngineeringResearch. 2015 T. 10 №24. C. 44889-44895.

[7] Suleimanova L.A., Semenkov P.E. High-quality composite binder with the use of technogenic raw materials / Actual issues and construction: materials V All-Russian scientific-practical. Conf., 2012. – V.1. – p. 266-270.

[8] Alfimova N. I., Shadskiy E. E., Lesovik R. V., Ageeva M.S. Organic-Mineral Modifier On The Basis OfVolcanogenic-Sedimentary Rocks.2015.T. 10 №24. C. 45131-45136.

[9] Lesovik V.S., Alfimova N.I., Savin A.V., Ginzburg A.V., Shapovalov N.N Assessment of passivating properties of composite binder relative to reinforcing steel.World Applied Sciences Journal. 2013. T. 24. № 12. C. 1691-1695.

[10] . Ageeva M.S., Lesovik R.V., Erofeev V.T., Sopin D.M., Lesovik G.A. The efficient composite buildingmaterials of the iron and steel industry waste // В сборнике: 19-te INTERNATIONALE BAUSTOFFTAGUNGIBAUSIL 2015 2015 C. 1433-1435.

[11] Alfimova N.I., Vishnevskaya Ya.Yu., Trunov P.V. Composite binders and products using technogenic raw materials. Saarbruken. LAP publishers. 2013.127 p.

[12] Ageeva M.S., Alfimova N.I. Effective composite binder based on man-made raw materials. Saarbruken. LAP publishers. 2015.1 p.

[13] Klyuev S.V., Avilova E.N. Concrete for the construction of bases of highways based on shale crushed stone. Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 2013. № 2. P. 38-41.

Ansprechpartner/ Autors:

Gridchin Anatoly Mitrofanovich,
Lesovik Ruslan Valerievich,
Ageeva Marina Sergeevna ageevams@yandex.ru
Klyuev Sergey Vasilyevich,
Mitrokhin Alexander Alexandrovich

,

Belgorod State Technological
University of. V.G. Shukhov
Russia, 308012, Belgorod, 46 Kostyukov street

Urkhanova L.A., Urkhanova A.A., Buyantuev S.L., Lkhasaranov S.A.

Investigation of conductive properties of concrete modified with carbon nanomaterials

Particular attention is given at the present time not only to the study of the physical and mechanical properties of concrete, but also to its electrical characteristics, the development of a composition with specified electrical characteristics. One of the directions of research for change the electrical conductive properties of concrete is the use of conductive additives - carbon black and graphite. It is interesting to study the conductive properties of concrete using carbon nanomaterials. Carbon nanomaterials were obtained as a by-product in the plasma gasification of coal. Under the action of plasma arc from the electrode material and coal supplied for the gasification, carbon nanomaterials – fullerene-containing soot are formed simultaneously in one apparatus. This method of production of carbon nanomaterials is a perspective due to a smaller effect on the increase in the cost of the final composite. Studies of the electrical conductivity properties of concrete with carbon nanomaterial have been carried out.

Keywords: Conductive properties, carbon nanomaterials, Portland cement, scanning electron microscopy, concrete

1. Introduction

Much attention is paid now not only to the study of the physical and mechanical properties of concrete, but also to its electrical characteristics, the development of a composition with predetermined electrical characteristics. Interest in this work is due to great prospects that will open before construction, power generation and other branches of technology in the event that reliable ways of converting concrete into electrically conductive material are found. The study of electrical properties of concrete and the creation of new types of electrically conductive concretes goes in two directions:

1. Creation of electrically conductive concretes with low specific electric resistance and stability of electrical parameters in time under varying operating conditions.

2. Study of electrical properties of existing concrete and the creation of concrete with improved electrical insulation properties: high specific electrical resistance, low dielectric loss and dielectric constant, high electrical strength [1, 2].

One of the directions of changing the electrically conductive properties of concrete is the use of conductive additives - carbon black and graphite [3, 4]. As a result of the research work, electrically conductive concrete was created, which can find wide application for the manufacture of panels of walls and ceilings, floors, roofs with internal drainage, foundations of supports of power lines.

Among widely applied to modifying of cement and concrete by nanoadditives it is possible to use carbon nanomaterials (CNM). Development and industrial introduction of carbon nanomaterials demands optimization of ways and conditions of their receiving. A specific place is held in this regard by ways in which formation of CNM happens in passing. The carbon nanomaterials received in these ways along with their favorable structure-forming impact on material will influence to a lesser extent increase in prime cost of the final product.

Earlier in the works of the authors conducted research on the impact of carbon nanomaterial to change the conductivity of the water mixing. At different concentrations of CNM has been found that the introduction of CNM significantly changes the conductivity and pH of the water. Given that the introduction of CNM leads to changes in the properties of water, concrete mix and concrete it will be able to receive and study the concrete with the specified electrical characteristics.

2. Materials and methods

In current research were used ordinary Portland cement (OPC), LLC "Timlyuisky Cement Plant" (Republic of Buryatia, Russian Federation) CEM I 32.5N. Phase composition of the OPC includes: $3CaO*SiO_2$ – 65%, $2CaO*SiO_2$ – 13%, $3CaO*Al_2O_3$ – 6%, $4CaO*Al_2O_3*Fe_2O_3$ – 13%, MgO – 1.06%, SO_3 – 2.57%. The OPC has the following characteristics: a standard consistence – 25%, an average compressive strength at 28 days – 44 MPa, an initial setting – 150 min, a specific surface area – 280-300 m^2/kg.

For modification of cement concrete CNM was used, which was produced in the apparatus for plasma processing of coal. Under the action of plasma arc from electrode material and coal supplied for gasification in a single apparatus synthesis gas ($CO+H_2$), activated carbon (sorbent) and CNM were formed [5, 6].

The reactor gasification processes take place and the fine carbon black is formed containing carbon nanomaterials, in the gas by arc evaporation of graphite in the plasma. At change of power of 20 to 40 kWh carbon nanomaterials output of varies from 50 to 100 g/h at a constant flow rate of the coal 20 kg/h.

Fig. 1.

The plasma unit of complex processing of coal: 1 - reactor; 2 - a magnetic coil; 3 - the dispenser; 4 - bunker raw materials; 5 - a cathode; 6 - ejector; 7 - a steam generator; 8 - muffle chamber; 9 - the separation chamber; 10 - gas outlet pipe; 11-compilation; 12 - scrubber; 13 - Filter; 14 compilation CNM scrubber; 15 cyclone

CNM is simultaneously formed in the apparatus, which favorably distinguishes this method of production of carbon nanomaterials in comparison with others. The results of the phase composition of the CNM indicate that the content of C_{60} in additive is about 1.5 - 2%.

The particle size distribution was determined by laser diffraction on a SALD-7101 Shimadzu instrument (Fig. 2). The results obtained by the laser diffraction method show that the CNM particles lie in the range from 50 to 150 nm.

Fig. 2:
Distribution of particles of CNM by size

The electrical resistance of the cement concrete with and without CNM was measured using two contacts pressed to opposite sides of the sample.

Scanning electron microscopy analysis (SEM) of samples were performed on a scanning electron microscope Jeol JSM 6510 LV (Center "Progress" East Siberia state university of technology and management) with increasing x1000.

3. Results and discussion

By authors it has been established that the optimum maintenance of CNM as a part of the Portland cement of 0.01% be weight, at increase in amount of additive up to 0,1% is observed decrease in strength of cement composites [14]. This fact is connected with the complex mechanism of action of CNM, which in the greatest measure is shown at very small dosages.

Improvement of physical and mechanical properties of the cement stone modified by CNM happens due to change of his microstructure. A microstructure of samples of a cement stone with CNM denser in comparison with structure of control sample (fig. 3). In the control composition, more pores are observed, which during the hardening are filled with $Ca(OH)_2$ crystals. Introduction of CNM leads to a decrease in capillary porosity, an increase in the number of gel pores included in the calcium silicate hydrogel. When observing the contact zone of the formed portlandite, dense microarmination and its binding to additional calcium hydrosilicates are noted, which leads to an increase in the density and strength of the composite.

3 days

a b

28 days

Fig. 3.
Micrographs of cement stone (x1000): a - Portland cement (without additives), b - PC + CNM

Considering the prospects of obtaining electrically conductive concretes, the authors posed the task of studying the effect of carbon nanomaterials on the change in electrical properties, the conductive structure of cement and concrete.

In modified concrete compositions CNM was used with the optimal concentration of 0.01% by weight of binder, whose consumption was 300 kg/m^3. The technological, mechanical and electrical properties of the concrete mix and concrete have been identified (Tab. 1).

Tab. 1:
Technological and physical-mechanical properties of modified concrete

Characteristic	Indicators	
	Control	CNM
Workability of the concrete mix, cm	17	17.5
Compressive strength, MPa, at the age 3 days 7 days 28 days	 8.9 17.7 24.5	 10.6 18.9 32.8
Water resistance	0.86	0.91
Water absorption, wt. %	1.4	1.1
Frost resistance, cycles	100	150
Electrical resistivity, MΩ*cm	9.8	5.8

Introduction of CNM increases concrete compressive strength by 15-20% compared with a control composition. Complex influence the FCS at different stages of hardening contributes to a high-density structure, change the character of porosity and

improve the hydro-physical and operational indicators of the modified concrete. As the results showed, the electrical resistance of concrete decreased two-fold when introducing the CNM in a small amount in comparison with known electrically conductive additives. Thus, the cost of electrically conductive material based on CNM will be slightly different from conventional concrete, while its durability will be higher.

4. Conclusion

As a result of the research, there are the following conclusions:

- The introduction of CNM leads to improved physical and mechanical properties of cement and concrete based on them;
- Introduction of CNM leads to a decrease in capillary porosity, an increase in the number of gel pores included in the calcium silicate hydrogel;
- The introduction of CNM leads to improved physical-mechanical, performance and electrical properties of modified concrete.

Acknowledgements

The authors would like to thank the center “Progress” at East-Siberian state university of technologies and management for help in SEM analysis. The work carried out as a part of the base government assignments in the sphere of scientific work № 13.6716.2017 on the topic «Innovative resource and energy saving technologies using plasma-energy processes and technologies» of East Siberia State University of Technology and Management.

References

[1] Bolshakov V.I., Savitsky N.V. Electro conductive nanocomposites for diagnostic systems for the technical condition of hermetic enclosures of nuclear power plants. News of Pridniprovsk State Power Academy of Construction and Architecture. 2016. No. 5 (218). pp. 16-34.

[2] Fedyuk R.S., Kuzmin D.E., Batarshin V.O., Timokhin R.A., Ginevsky V.S. Electro conductive concrete for special constructions. Safety of the building fund of Russia. Problems and solutions. 2017. No. 1. pp. 51-57.

[3] Lopanov A.N., Semeikin A.Yu., Fanina E.A. Rheology of electro conductive cement pastes and graphite dispersions. Cement and its application. 2009. №5. pp. 110-112.

[4] Semeykin A.Yu., Guzeeva O.N. Ecology-hygienic aspects of the use of innovative microclimate control systems based on low-temperature heating elements. Sb. works of the international. Conf. "High technologies and innovations", Belgorod State Technological University named after. V.G. Shukhov. 2014. pp. 260-263.

[5] Buyantuev S.L., Kondratenko A.S., Damdinov B.B. A method for producing carbon nanomaterials using low-temperature plasma energy and the installation for its implementation. Patent RU 2488984. 2013.

[6] Buyantuev S.L., Kondratenko A.S., Khmelev A.B. Peculiarities of carbon nanomaterials by plasma integrated coal processing. Vestnik VSGUTU = Bulletin of ESSUTM. 2013, no. 3 (42), pp. 21-25.

Urkhanova L.A., Lkhasaranov S.A., Buyantuev S.L.

Fiber-reinforced concrete with mineral fibers and composite binders

It is known that the concrete constructions are not sufficiently high flexural strength. This problem can be solved by dispersed reinforcement of concrete with different fibers. Dispersed reinforcement by metal and non-metallic fibers allows to qualitatively improving the performance of composites. Mineral fibers are chemically similar to minerals of ordinary Portland cement (OPC), so they are susceptible to negative effects from the hydration products. Various methods are used to reduce the negative impact of the alkaline medium of OPC to nonmetallic fibers: heat treating the fibers to improve alkali resistance, coating the fibers with the protective layer, the introduction of siliceous additives which binds portlandite. The use of composite low-cement binders is relevant in recent researches. This allows to solve the environmental problem of reducing carbon dioxide emissions into the atmosphere and to increase the corrosion resistance of the mineral fiber by reducing the alkalinity of the binder. Physical and mechanical properties of fiber-cement concrete with mineral fibers and composite binders are defined.

Keywords: Fiber-reinforced concrete, mineral fiber, composite binders, Portland cement, fly ash

1. Introduction

The experience of using fiber-reinforced concrete in the world practice shows that rational areas for the use of such concretes are a wide range of monolithic and prefabricated concrete structures. Thus, the use of fiber-reinforced concrete is most effective in thin-walled flat and curved constructions, pressure less and low-pressure pipes, and also in the manufacture of impact-resistant and bendable structures in order to exclude additional reinforcement [1-8].

The use of mineral, in particular basaltic fibers, for disperse reinforcement of fiber-reinforced concrete is actual due to the high physical and mechanical properties of single basalt fibers and a lower density of these fibers than steel. However, the mechanism of action of mineral basalt fibers on the formation of fiber-reinforced concrete is rather complicated, and many researchers note different effects and reinforcement levels using basalt fibers obtained by different methods [2, 6, 7]. In general, it can be noted that basalt fibers, due to their chemical affinity to cement, must be protected from the negative effects of alkaline environment to maintain the effect of dispersed reinforcement of fiber-reinforced concrete.

The carried out analysis of the literature sources devoted to the problems of the theoretical bases of disperse reinforcement, the corrosion resistance of basalt fiber in alkaline media. The high physical and mechanical characteristics of the material are mainly determined by the joint work of the fiber with the cement matrix, and also depend on the composition of the concrete and the manufacturing technology, the type and activity of the cement, the type and content of fiber in the concrete, the way the fiber is distributed in the volume of the concrete mix, the type and quantity of plasticizing and silica-containing additives [2, 5, 6, 7, 8].

Analyzing various approaches to the solution of the problem of the preservation of mineral fiber from the action of the alkaline environment, it is possible to identify the main directions (Fig. 1).

Fig. 1: Classification of methods for protecting basalt fiber from alkaline environment [8]

According to this classification, the objects of impact can be either a separate fiber or fiber-reinforced concrete itself, while the expediency of applying a particular method of protection against alkaline environment is determined by the feasibility study of the production of fiber-reinforced concrete.

2. Materials and methods

In current research, basalt fiber based on the Selendum deposit of the Republic of Buryatia was used to obtain fiber-reinforced concrete. The mineral basalt fibers have the following characteristics: average fiber diameter - 10 μm, tensile strength - 1350 MPa, temperature resistance - 600 °C [9].

Fly ash was obtained from the burning of coal at the Gusinoozersk thermal power plant (Republic of Buryatia). Determination results of basic characteristics of fly ash show that it can be used without limitations for the production of concrete and binders (Tab. 1). Composite binders were obtained with consistent milling of fly ash (0-50 weight %) with OPC. Specific surface area of composite binders was 450-480 m^2/kg. From these binders were prepared samples with dimensions 20*20*20 mm. Samples were stored in molds at t = 20-22 °C, relative humidity of 90-95%, and without the molds above the water for a period of 28 days. Physical and mechanical properties of binders were determined in accordance with Russian national standards. Scanning electron microscopy analysis (SEM) of samples were performed on a scanning electron microscope Jeol JSM 6510 LV (Centre "Progress" East Siberia state university of technology and management) with increasing x1000.

Tab. 1
The main characteristics of fly ash

Indicator	Requirements of the Russian national standard	Actual value
The content of free calcium oxide, % by weight	≤10	0.05
The content of magnesium oxide, % by weight	≤5	1.9
Sulfuric and sulfuric acid compounds, % by weight	≤3	0.34
The content of alkaline oxides, % by weight	≤3	2.7
Specific surface area, m^2/kg	≥300	430

3. Results and discussion

The use of fly ash in the composition of composite binders leads to a change in setting time and physical and mechanical parameters (Tab. 2, Fig. 2). With co-grinding, the highest values were obtained with a fly ash content of 30%. Nevertheless, an increase in ash fly ash content of up to 50% makes it possible to significantly save material costs for obtaining binder and concrete on its basis, and may be expedient with a feasibility study.

Replacement of part of Portland cement to fly ash when co-grinding leads to partial dispersion grains of cement. This contributes to a significant increase in the number of active sites per unit volume of clinker and mineral filler grains of silica in the composite binder. The fly ash acts as an active component, participating in the processes of the structure formation of the mixed binder and thereby increasing the physical and mechanical properties of the binder.

Tab. 2:
Characteristics of composite binders

Parameter	Content of fly ash, % by wt.			OPC
	10	30	50	
Standard consistence, %	27	25	24	28
Initial setting, min Final setting, min	140 300	150 320	160 330	90 245

a

b

Fig. 2: Compressive strength of composite binders: a - 3 days, b – 28 days

The introduction of additive Sika Viscocrete (0.5% by weight) improves the compressive strength by 10-15%. In addition to the water-reducing effect, which contributes to the increase in physical and mechanical characteristics, superplasticizer significantly affects the processes occurring in the cement system through various effects. The results indicate that the chemical additives superplasticizers significantly influence the properties and structure of the adsorption and diffusion layers of cement particles and are manifested in the range up to 15 nm.

The results of electron microscopy of composite binder on the basis of fly ash showed a change in the microstructure of the cement stone at the age of 2, 7 and 28 days of hardening (Fig. 3).

a b

c d

e f

Fig. 3: Microstructure (x1000) of OPC (a, c, e) and composite binders (b, d, f, fly ash - 30%) at the age of hardening 2 (a, b), 7 (c, d) and 28 (e, f) days

The structure of the composite binder stone in the early days of hardening (Fig. 3 b) showed the presence of thin needle crystals calcium hydrosilicates. At the age of 28 days hardening (Figure 3 d, e) the structure of the composite binder stone is denser with finely dispersed evenly distributed crystals of calcium hydrosilicates. On the fragment of the composite binder (Fig. 3 e), particles of fly ash are densely bonded to the products of hydration of clinker minerals. Thus, the introduction of fly ash promotes the directed formation of a high-strength stone structure from calcium hydrosilicates and a decrease in the content of calcium hydroxide.

The fiber-cement compositions with different content of fly ash in composite binders and mineral fibers were studied (Fig. 4, 5).

2 days 7 days 28 days

Copressive strength, MPa

	2 days	7 days	28 days
OPC	27	33	41
50% fly ash	25	32	40
30% fly ash	33	39	49
OPC+fiber	32	39	50
50% fly ash+fiber	33	40	53
30% fly ash+fiber	37	46	58

Fig. 4: Effect of mineral fiber on the compressive strength of composite binders

2 days 7 days 28 days

Flexural strength, MPa

	2 days	7 days	28 days
OPC	5	7	10
50% fly ash	4,8	7	9
30% fly ash	6	9	11
OPC+fiber	8	10	15
50% fly ash+fiber	7,5	10	16
30% fly ash+fiber	9	13	17

Fig. 5: Effect of mineral fiber on the flexural strength of composite binders

The kinetics of the strength of composite binders shows that when 50% is replaced with fly ash, the compressive strength is comparable to the strength of ordinary Portland cement. The flexural strength of the binder with 50% fly ash and mineral fiber is higher than ordinary Portland cement. This proves our assumption of the binding of an additional amount of $Ca(OH)_2$ upon hardening to 28 days and increasing the reinforcing effect. Compositions with 30% fly ash showed the highest flexural and compressive strength.

The use of mineral basalt fiber, with composite binders, will make it possible to obtain fiber-reinforced concrete with improved properties that can be widely used in construction, since they will have a low cost compared to ordinary Portland cement.

Earlier, the authors carried out studies on optimizing the compositions of fiber-reinforced concrete using Portland cement and nanosilica [10]. The optimal content of Portland cement and mineral fiber and the method of introducing mineral fiber into the concrete mix were determined.

With the use of composite binders with replacement of a part of the cement for fly ash, 30 and 50%, fiber-reinforced concrete was prepared (Tab. 3).

Tab. 3
Mechanical and performance and technological properties of fiber-reinforced concretes

Properties	Units	Type of binder		
		OPC	30% fly ash	50% fly ash
Average density	kg/m^3	2360	2350	2290
Compressive strength	MPa	50	62	51
Flexural strength	MPa	13	17	15
Water absorption	% by weight	3.5	2.5	3.1
Frost resistance	cycles	200	250	200
Shrinkage	mm/m	1.6	1.1	1.3

Comparison of physical and mechanical properties of fiber-reinforced concrete shows that high performance was obtained using composite binder with 30% fly ash. With the application of composite binder containing 50% fly ash concrete results comparable to ordinary Portland cement.

4. Conclusion

The introduction of fly ash promotes the directed formation of a high-strength stone structure from calcium hydrosilicates and a decrease in the content of calcium hydroxide.

In the industrial production of composite binders, it is possible to use efficient grinding aggregates, for example, a centrifugal elliptic mill, a ball planetary mill where, at optimal energy inputs, sufficient energy is transferred to the materials to be processed to increase their reactivity.

Composite binders with replacement of Portland cement part to 30-50% showed higher compressive and flexural strengths due to binding of additional $Ca(OH)_2$ and reducing the negative impact of the binder medium on the mineral fiber.

Acknowledgements

The authors would like to thank the center “Progress” at East-Siberian state university of technologies and management for help in SEM analysis. The work carried out as a part of the base government assignments in the sphere of scientific work № 13.6716.2017 on the topic «Innovative resource and energy saving technologies using plasma-energy processes and technologies» of East Siberia State University of Technology and Management.

References

[1] Rabinovich F.N. Dispersed-reinforced concrete. Moscow: Stroiizdat, 1989. 175 p.

[2] Borovskikh I.V., Khozin V.G. Changing the length of basalt fiber with its distribution in the composite binder of high strength fiber concretes. Proceedings of the Kazan State University of Architecture and Construction. 2009, no. 2 (12), pp. 233-237.

[3] Rabinovich F.N. Composites based on dispersed-reinforced concrete. Questions of theory and design, technology, design. Moscow. 2004. 560 p.

[4] Pukharenko Yu.V. Restoration and construction: the potential of fibro-reinforced materials and products. Modern problems of science and education. 2012. No. 4.

[5] Stepanova VF, Buchkin A.V. Cement compositions reinforced with basalt fiber. Technologies of concrete. 2007. №5. pp. 28-29.

[6] Babaev V.B., Strokova V.V., Nelyubova V.V., Savgir N.L. The question of alkali resistance of basalt fiber in cement system. Bulletin of Belgorod state technological university named after V.G. Shukhov. 2013, no. 2, pp. 63-66.

[7] Kalashnikov, V.I., Demyanova V.S., Volodin V.M., Gusev A.D. Resource-saving powder fiber-reinforced concrete with the use of man-made wastes. Construction Materials. 2012. №8. pp. 52-54.

[8] Saraikina K.A., Golubev VA, Semkova E.N. Alkalinity of basalt fiber and ways to improve it. Vestnik PNIIP. Construction and architecture. 2012. № 1. pp. 185-192.

[9] Buyantuev S.L., Kondratenko A.S. The study of physical and chemical properties of mineral fibers obtained by an electromagnetic technological reactor. Bulletin of East Siberia state university of technology and management. 2013, № 5 (44), pp. 123-129.

[10] Urkhanova L.A., Lkhasaranov S.A., Rozina V.E. Increased corrosion resistance of basalt reinforced cement compositions with nanosilica. Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 4, pp. 13-27.

Nagorniy, A.

Refractory concretes bonded with calcium aluminate phosphate (CAP) mechano-chemical binder

Introduction

Binder is the main ingredient in all refractory concretes contributing to the strength development during the initial curing periods and installation of refractory-concrete linings.
Conventional refractory cements (calcium aluminate, high Al_2O_3, aluminate phosphate and other) continue to be the most popular hydraulically setting binders used for bonding refractory concretes. However, refractory concretes bonded with traditional binders have limited refractory applications because of the strength degradation resulting from structural defects caused by occurrence of dehydration process, bonds disruption, easy-melting compositions forming. Unlike calcium aluminate (CA) cements, calcium aluminate phosphate (CAP) mechano-chemical binder (specially formulated, suspension-aggregate mix) retains its integrity when subjected to prolonged periods of high heat, cyclic heating and cooling, and other deleterious conditions of corrosion and erosion presented in high temperature industrial processes. It has a sequential effect on the service life and performance of a refractory-concrete lining bonded with CAP mechano-chemical binder; that is, 1) quick installation of refractory lining and low construction costs, 2) developing of initial strength requires fewer times, 3) thermal efficiency permitting thinner lining.
Economics demand rapid relining of processing units. Developing of initial strength during a heatup of the refractory lining within 8-10 h for CAP mechano-chemical binder, in contrast to 24 h after placement for high Al_2O_3 cements and 28 days for normal Portland-cement, could become commonplace prior to final heatup of the units being installed with using of high concentrated bonding suspensions (HCBS) technology.

Experimental program

The dense refractory concretes compositions developing is critically dependent on requirement of the minimum porosity and shrinkage to assure volume stability. It is important also that the voids between the grains of aggregate and binder to be filled to achieve the proper placeability and workability of concrete mix.
Among various refractory aggregates that might be considered for evaluating the bonding characteristics of all CAP binders types only fused and sintered aluminas (corundum) have adequate refractoriness and are sufficiently chemically inert. Properties of aggregates that markedly affect setting properties are soluble salts, colloidal fines, particle-size distribution, amount of porosity and pore size [1]. Except for the larger amount of open porosity in the coarser fused alumina grain, both aggregates can be sufficiently controlled to have no effect on setting time.
Evaluation of CAP binders in concrete compositions requires that the variation in particle size of aggregate be minimized. This can be achieved by using closed aggregate sizes to approximate the ideal continuous size distribution designed for maximum packing [2]. The ideal distribution will be matched at one less than the number of size fractions used. It follows then that the ideal distribution will be more closely matched as the number of sized components increases.

Maximum packing is accomplished for the two-fraction aggregates mixes when they contain 60-70% coarse and 30-40% small fraction [3]. Wherein, the dense packing can be accomplished when the average size of small aggregate in 6-7 time less than the coarse. According to Andreas [3], the condition for the dense packing of aggregate in concretes is the following:

$$Y_i = 100 \cdot \sqrt{\frac{d_i}{D}}.$$

Where Y_i – fraction amount with size d_i, %; D – the larger fraction of mix size, mm; d_i – any given fraction size, mm.

Considering this, the dense packing for aggregate mix with maximum grain size 3 mm is obtained when it contains 60% of 3-0,5 mm fraction and 40% of less than 0,5 mm fraction. For aggregate mix with maximum grain size 2 mm the dense packing is obtained when it contains 50% of 3-0,5 mm fraction and 50% of less than 0,5 mm fraction.

Since CAP mechano-chemical binder with 0,05 mm maximum particle size is used for corundum refractory concretes bonding [4], previously completed calculations allowed to use the aggregate containing 60% of 3-0,5 mm fraction and 40% of less than 0,5 mm fraction for further evaluation of concrete compositions. It is imperative, therefore, that the “aggregate-binder” optimal ratio for CAP concrete compositions corresponds with the following requirements as 1) refractory concrete mix must have good placeability, 2) its dried castings must have homogeneous structure, and 3) to have sufficient strength and minimum shrinkage in service temperature range. Minimally necessary content of bonding suspension (CAP mechano-chemical binder) in concrete mixes as P_2O_5 carrier is preferably. High P_2O_5 concentration in CAP concrete compositions is undesirable because phosphorus anhydride has a destabilizing effect on the strength properties at high temperatures. Tab. 1 lists compositions used in dense refractory concretes.

Tab.1:
Composition of CAP concrete mixes

Concrete mix constituents	Constituents content in concrete mix, %			
	Mix indexes			
	VC-1	VC-2	VC-3	VC-4
	C-1	C-2	C-3	C-4
CAP bonding suspension	20	25	30	40
Fused and sintered corundum aggregate				
2–0,5 mm fraction	60	60	60	60
< 0,5 mm fraction	20	15	10	-

It is necessary to note that VC mixes are the vibro-casted by the consistency, C mixes - casted. At the same time in specimens structure obtained from the VC-3 and C-3 mixes insignificant disintegration occurs whereas C-4 specimens structure exhibits clear disintegration occurring between the aggregate settled grains and fine-disperse suspension. It determines the castings deformation during a drying due to the different shrinkage of these layers. Increasing the suspension content in mixes of 20% to 40% increases the P_2O_5 amount of 0,093 to 0,185% and improves setting properties of CAP concretes at that on conversion of vibro-casted to casted mixes (Fig.1). Further

increasing the suspension content produces lower strengths of concrete castings result from their disintegration.
The above requirements determined emphasizes that C-4 mix containing 40% of bonding suspension and 60% of the fused and sintered corundum aggregate is more optimal for further evaluation of CAP concretes.

g/sm^3 MPa, %
Compressive strength
Porosity
Density
Density
Compressive strength, Porosity
4 3 2 1
40 30 20 10
0,1 0,15 0,2
P_2O_5 amount, %

Fig.1: Effect of P_2O_5 amount on properties of CAP concretes

Results and discussion

The previously discussed problem associated with the loss in mechanical strength on setting time preclude the use of HA and CAP hydraulically setting cements. Lower strength of HAC and CAPC hardening coagulative matrices in comparison with the crystalline in the 300^0 to 900 ^{0}C range deters their use for obtaining fired-strength properties [5]. Unlike hydraulically setting cements, mechano-chemical binder (suspension) contains less than 1% of colloidal component (Fig. 1) and relatively great amounts of hydroxyl groups have no effect on shrinkage and mechanical-strength properties of concretes bonded with CAP suspension, that is, the loss in strength and restructuring on heating do not occur [4].
Evaluation of CAP refractory concretes is directly related to the influence of phosphate-containing phases being formed within bonding suspension on thermal-mechanical properties. The thermal-shock-damage resistance represented by the corundum concrete bonded with CAP mechano-chemical binder is illustrated in Fig. 2. The high cold MOR obtained on specimens fired at 1400 ^{0}C can be explained the presence at the intergranular boundaries of the phosphate-containing gel-shaped phases which are transformed into glassy interlayers mostly $AlPO_4$ (berlinite or cristobaphite). $AlPO_4$ extension in the 600^0 to 800 ^{0}C range caused by $\alpha \rightarrow \beta$ – berlinite conversion (berlinite effect) does not occur on reheating. Since the berlinite thermal expansion coefficient is $6{,}9 \cdot 10^{-6}$ 1/^{0}C at 900 ^{0}C, its crystallization at >1100 ^{0}C is accompanying with the concretes loosening that provides to develop the microcrack structure enabling to relax thermal stresses on subsequent thermal cycling.
The better thermal-shock-damage resistance of corundum concrete bonded with CAP mechano-chemical binder is ascribed to the <5 – 10-μm closed pores which are

thought to perform as crack arrestors and better mechanical bonding to the rougher concrete fractured surfaces. Besides increasing the strength value of the concrete bonded with CAP suspension would explain the more efficient use of the mechano-chemical bonding compared with hydraulically setting cement wherein some of the CAPC is lost in the large open pores of coarse grains.

High Al_2O_3 (corundum) concrete bonded with MPa

CAP mechano-chemical binder

CAP cement

Shock cycles number

Compressive strength

Temperature, ^0C

Fig.2: Comparative thermal-shock-damage resistance of CAP concretes

Aggregate (corundum)

H_3PO_4 solution

fraction 2,0-0,5 mm

fraction <0,5 mm

$CaCO_3$ <0,5 mm

Wet grinding

Bonding suspension obtaining (6 h)

Gravitate mixer

Concrete mix obtaining (0,5 h)

High temperature unit lining installation

0,6 – 1 h

Final heatup of the unit (300 ^0C)

1 – 2 h

Fig.3: The installation technological scheme of concrete lining bonded with CAP mechano-chemical binder

The use of refractory concrete bonded with CAP mechano-chemical binder provides the significantly quick installation of lining because the initial strength developing requires no setting time in contrast to the concrete bonded with CAP cement. The desired structural integrity and strength development are mostly achieved during the dryout and heatup of the unit as shown in Fig. 3. These processing steps are not accompanying with additional shrinkage and the loss in strength in the 300^0 to 900 ^{0}C range compared with CAPC concrete.
The CAP refractory concretes obtained retain their volume integrity when subjected to prolonged periods of cyclic heating and cooling (after 30 shock cycles) present in high temperature industrial processes. The CAP refractory concretes can be used for refractory applications 1700 ^{0}C. They require only a drying at 300 ^{0}C and 2 h to develop sufficient strength of lining while a heatup within 8-10 h contributes to the hot strength >40 MPa.

Conclusions

We conclude that further advances will be possible in meeting the future challenges for new types of refractories in many industries. The meaningful thermal-shock-damage resistance and high fired-strength obtained on the corundum compositions bonded with CAP mechano-chemical binder explain why these systems are performing so well in industry, as illustrated in high Al_2O_3 lining being used to the coals gasifying unit (Fig. 3). Unquestionably, the high concentrated bonding suspensions (HCBS) for refractory concretes will become more available with a subsequent increased interest in their properties.

References

[1] Flinn, R.A.; Trojan, P.K.: *Engineering Materials and Their Applications*, Fourth Edition, Houghton Mifflin Company Boston, 1990

[2] Bakker, W.T.: *Properties of Refractory Concretes*, American Concrete Institute, Detroit, MI, 1978, pp. 11-52 in Refractory Concrete

[3] Pivinskiy, U.E.; Kashcheiev, I.D.: *Unshaped Refractory Materials*, Manual [in 2 vol.], V.2, Unshaped Refractory Materials Properties and Application, Teplotechnik Moscow, 2004

[4] Nagorniy, A.: *Mechano-chemical phosphates binder for bonding refractory castables,* 17th International Conference on Building Materials, Weimar, 2009, V.1, pp. 857-862

[5] Farris, R.E.; Masaryk, J.S.: *Mineralogy of Curing and Drying of a Refractory Concrete*, Ceramic Processing Before Firing, John Wiley & Sons, New York, 1978, p. 277

Author:

Ph. D., Prof. Andriy Nagorniy
National Technical University “Kharkiv Polytechnical Institute”, Chair of the ceramics, refractories, glass and enamels chemical technology; 2, Kyrpychova str., Kharkiv 61002, Ukraine

nagorniy@profkom-khpi.org

Shakirov, T.T.; Shakirova, D.I.

Poröses Aggregat auf der Basis von Quarzporphyr und Kohlebergbauabfällen für Leichtbetone

Einführung

Die Anwendung der Industrieabfälle und Ortsrohstoffvorräte bei der Baustoffproduktion führt zur Einsparung der Naturschätze und Arbeitsaufwände sowie zur Verringerung der Brennstoff, – Energie –und Transportaufwände. Sie trägt zum Ausschluss der Kosten für Erkundungsarbeiten und Grubenbau, zur Verringerung der Haldenflächen sowie zur Lösung des Problems des Umweltschutzes bei.

Es sei betont, dass die Baustoffindustrie ist ein Zweig, für den die Fragen des Ressourcen –und Energiesparens besonders aktuell sind. Zurzeit werden die Hunderte von Millionen Tonnen der Mineralrohstoffe bei der Baustoffproduktion angewandt. Dabei betragen die Rohstoffkosten von 30 bis 50% der Selbstkosten der Fertigproduktion [1,2]. Unter diesen Bedingungen kann die Anwendung der Abfälle (mehrere Tonnen) den bedeutenden volkswirtschaftlichen und ökonomischen Effekt bringen (und schon heute bringt).

Infolge des Mangels an Lieferungen von hochplastischen Tonrohstoffen aus den Nachbarrepubliken verringert sich zurzeit in der Republik Usbekistan der Umfang der Produktion von Porenzuschlagstoffen für die Leichtbetonherstellung. In diesem Zusammenhang ist die Produktion von solchen Erzeugnissen im Porensinterwerk Tschukursai in der Stadt Taschkent eingestellt. Demzufolge wurde die Produktion von Leichtbetonerzeugnissen auch eingestellt.

Als Ausweg aus dieser Lage haben wir die Möglichkeit, die Mangeltonrohstoffe (Bentonittone, Kaolintone, Montmorillonittone, Agrillittone) durch Abfälle von Kohlenvorkommen Angren, die den Kaolinton in der Menge von 30% enthält (verkohlter Ton) zu ersetzen. Als zweite Komponente werden die Quarzgesteine (Quarzporphyre) verwendet. Diese Gesteine sind leichtschmelzend und in der Region Angren weitverbreitet. Dadurch kann man die Energie – und Transportaufwände bedeutend verringern [3].

Rohstoffe und Untersuchungsmethode

Die Quarzporphyre sind ein leichtschmelzendes Gestein, das die folgende chemische Zusammensetzung: SiO_2 - 72.40; Al_2O_3 - 14.13; Fe_2O_3 - 1.55; CaO - 1.78; Na_2O - 2.85; K_2O - 4.56; MgO - 0.52 (und andere Oxide) hat.

Der verkohlte Kaolinton aus Angren enthält Al_2O_3 (38,40%), SiO_2 (40,82%) und das Eisenoxid (unbedeutende Menge). Das Vorhandensein von Natrium – und Kaliumoxiden zeugt davon, dass dieser Ton auch den Feldspat enthält. Auf Grundlage der chemischen Zusammensetzung des Kaolintones kann man sagen, dass die chemische Formel dieses Tones nach dem Tonerde – und Kieselerdegehalt sowie nach den Glühverlusten und anderen Eigenschaften der theoretischen Formel des Naturkaolins ähnlich ist.

Analyse von Untersuchungsergebnissen

Während der Experimentaluntersuchungen ist es festgestellt, dass der verkohlte Kaolinton nicht nur als Plastifikator, sondern auch als Porenbildner dient, die die Kohle,

die dieser Ton enthält, beim Kornbrennen ausbrennt und eine grobporige Struktur des Leichtzuschlagstoffs bildet.

Bei der Bestimmung der optimalen Zusammensetzung des Beschickungsgutes wurden die Komponenten des Porenzuschlagstoffs (Quarzporphyre: 70-90%; verkohlter Kaolin: 10-30%) bis zu Teilchengröße von 1-2mm zerkleinert. Dann wurde das Gemisch vermischt, bis die Feuchtigkeit von 15-20% befeuchtet und in einer Granulator in die Körnchen formiert. Danach wurden die formierten Körnchen getrocknet und unter Temperatur von 1000-1100^{0}C gebrannt. Dabei wurde die Brennzeit in den Grenzen von 15min bis 30min variiert.

Bei der Optimierung der Zusammensetzung des Beschickungsgutes wurde die Methode der mathematischen Versuchsplanung angewandt [4]. Als zu optimierende Größen die Zuschlagstofffestigkeit (R_{Dr}, MPa) und die Schüttdichte ρ_{mit} (kg/m^3) angenommen. Als veränderliche Faktoren wurden die folgenden Größen angewandt:

x_1- Der Quarzporphyrgehalt (in % zu Beschickungsgutmasse)

x_2 - die Kohlengehalt des Kaolintones(in % zu Tonmasse)

x_3 - die Feuchtigkeit (in% Beschickungsgutmasse).

In der Tabelle 1 sind die Ausgangdaten zur Durchführung der mathematischen Planung der Versuchsuntersuchungen zur Bestimmung der optimalen Zusammensetzung des Beschickungsgutes angeführt.

Tab.1

Ausgangsdaten	x_1	x_2	x_3
Versuchszentrum x_{oi}	80	6,8	20
Variationsintervall Δx_i	10	3,4	10
Obere Ebene (x_i+1)	90	10,2	30
Untere Ebene (x_i-1)	70	3,4	10
Sternpunkt +2= +1,215	82,1	10,9	32,1
Sternpunkt -2= -1,215	67,8	2,7	7,8

Nach der Bestimmung der Regressionskoeffizienten und der Einsetzung der bestimmten Daten ergaben sich die folgenden mathematischem Modelle der Eigenschaften des Porenzuschlagstoffs

$У= R_{Dr} =2,41+0,23x_1-0,18x_2+0,05x_3+0,06x_1^2+0,07x_2^2-0,14x_3^2$

$У=\rho_{mit} =718,8+31,4x_1-21,08x_2+5,45x_3+8,06x_1^2+9,34x_2^2-25,24x_3^2$

Die Prüfung der Gleichungsidentität nach dem F-Kriterium zeigt, dass diese Gleichungen die Eigenschaften des Porenzuschlagstoffs adäquat beschreiben. Dank der technologischer Analyse von geschaffenen mathematischen Modellen mittels grafisch-analytischer Methode war es möglich, die grafischen Abhängigkeiten der Druckfestigkeit und der Schüttdichte des Porenzuschlagstoffs von den variierten veränderlichen Faktoren herzustellen.

Auf Grundlage der Analyse von der Planungsmatrix und den Ergebnissen, sowie nach der Durchführung der Versuchsexperimente zwecks Bestimmung der optimalen

Zusammensetzung des Beschickungsguts für die Herstellung der Porenzuschlagstoffs kann man das Folgende bestätigen:

1. Der Faktor x_1, (Quarzporphyrgehalt des Beschickungsgutes) ist ein wichtigster Faktor, der sowohl auf die Größe R_{Dr}, als auch auf ρ_{mit} des Porenzuschlagstoffs einwirkt. Davon zeugen die absoluten summarischen Faktorensummen bei x_1 und x_1^2, die in Vergleich zu ähnlichen Faktorensummen sowohl bei x_2 und x_2^2, als auch bei x_3 und x_3^2 höher sind.

2. Der Faktor x_2 (Kohlengehalt des Tones) ist ein Zweitling.

3. Der Faktor x_3 (Beschickungsgutfeuchtigkeit) übt auf die Eigenschaften des Porenzuschlagstoffs den geringsten Einwirkung.

4. Der Charakter der grafischen Abhängigkeiten für R_{Dr} und ρ_{mit} von x_1 zeugt davon, dass die Festigkeit – und Porositätswerte auch außer Untersuchungsgrenzen zunehmen werden (aber nur unbedeutend). Demzufolge ist es aus technologischen und ökonomischen Gründen nötig, den Quarzporphyrgehalt mit 80% zu begrenzen.

5. Der Charakter der grafischen Abhängigkeiten für D_{Dr} und ρ_{mit} von x_2 zeugt davon, dass die Festigkeit – und Porositätswerte auch außer Grenzen der angenommenen Intervalls abnehmen werden. Demzufolge ist es nötig, laut festgestellter Abhängigkeit den Gehalt x_2 in der Höhe von 6,8 als optimal für die Tonzusammensetzung zu betrachten.

6. Auf Grundlage der Faktorenwerte bei x_3 (+ 0,05) und x_3^2 (- 0,14) sowie für x_3 (+ 5,45) und x_3^2 (- 25,24) kann man annehmen, dass das Versuchszentrum richtig in optimalem Bereich ausgewählt wurde. Mittels funktioneller Analyse kann man berechnen, dass der Feuchtigkeitswert von 19% für x_3 optimal ist.

Im Ergebnis von Optimierung der Zusammensetzung des Beschickungsgutes und der technologischen Kenndaten bei der Herstellung des Porenzuschlagstoffs dank der Anwendung der Methode der mathematischen Planung ist der Zuschlagstoff hergestellt, der nach seinen physikalisch-mechanischen Eigenschaften (Tab.2) den Anforderungen der Normen völlig entspricht.

Tab.2: Die Die Haupteigenschaften des Porenzuschlagstoffs

Kennwerete	**Meßeinheit**	**Ergebnisse nach Fraktionen**	
		5-10 мм	**10-20 мм**
Schüttdichte	kg/m^3	750	730
Festigkeit bem Zusammenpressen im Zylinder	MPa	2,50	2,30
Wasseraufnahme nach 1 Std.	%	14,7	15,9
Frostbeständigkeit	Zyklen	50	50
Massevelust: • beim Eisenzerfall • beim Silikatzerfall • beim Kochen • beim Glühen	 % % % %	 keine keine keine keine	 keine keine keine keine

Bemerkung: Angeführt sind die Ergebnisse von Untersuchungen der Eigenschaften des Porenzuschlagstoffs, die bei der Approbation der Berechnung – und Laborwerte in den Betriebsbedingungen bestimmt wurden.

Die Ergebnisse von Forschungsarbeiten bei der Herstellung des Porenzuschlagstoffs unter Anwendung der Abfälle der Kohlengewinnung und der Ortsgesteine sowie die Anwendung dieses Zuschlagstoffs kann man nach 3 Kategorien charakterisieren:

- *die wissenschaftlich-technische*: Die Schüttdichte der Porenzuschlagstoffe beträgt 730-750 kg/m^3. Die Festigkeit dieser Zuschlagstoffe beim Zusammenpressen in einem Zylinder beträgt 2,3-2,5MPa. Sie haben gute wärmetechnische Kennwerte und gute Lebensdauer. Durch Verwendung dieser Zuschlagstoffe ist es möglich, die Masse von Stahlbeton – und Betonerzeugnissen um 25-35% zu verringern.

- *die ökonomische:* Die Verwendung der natürlichen Mangeltonrohstoffe ver*ringert* sich. Verwendet werden die Industrieabfälle. Die Brennstoff- und Energieaufwände verringern sich. Die Selbstkosten der Rohstoffe und der Fertigproduktion verringern sich. Im Vergleich zu Porensinter auf Basis der Bentonittone, der im Porensinterwerk produziert wird, ist 1m^3 des geschaffenen Porenzuschlagstoffs um 3512 Sum billiger.

- *die soziale:* Gelöst werden die Probleme des Umweltschützes. Die Haldenflächen verringern sich.

Zusammenfassung

Im Ergebnis von Optimierung der Zusammensetzung des Beschickungsgutes und der technologischen Kenndaten bei der Herstellung des Porenzuschlagstoffs dank der Anwendung der Methode der mathematischen Planung ist der Zuschlagstoff hergestellt, der nach seinen physikalisch-mechanischen Eigenschaften den Anforderungen der Normen völlig entspricht.

Literatur

[1] Газиев У.А., Акрамов Х.А. Отходы промышленности в производстве строительных материалов и изделий. Учебное пособие. Ташкент, 2003.

[2] Использование вторичного сырья и отходов в производстве. Отечественный и зарубежный опыт – эффективность и тенденции. Под. ред. Рекитара Я.А., «Экономика», 1997.

[3] Шокиров Т.Т. «Технология получения пористого заполнителя из кварцевого порфира и отхода угледобычи для легкого бетона», Автореферат диссертации канд. тех. наук, Ташкент, 2010.

[4] Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. Учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк, 1985. - 327 с.: ил.

Autoren

Dr.-Ing. Shakirov Tuygunjon
Master Shakirova Dilorom

Taschkenter Hochschule für Architektur und Bauwesen
Nawoi Str.13. Taschkent. Usbekistan

tuygunshakirov2@gmail.com

Markiv T., Hunyak O., Sobol Kh., Blikharskyy Z.

The effect of active mineral additives on properties of HSC in different hardening conditions

1. Introduction

Nowadays, high-strength concrete (HSC) is successively applied to high-rise buildings, bridges, underground structures, pavements and industrial floors because of its high mechanical properties [1]. However, when the water/cement ratio of HSC is lower than a critical value or concrete is improperly cured, a self-desiccation may occur, which creates a risk of shrinkage and cracking, aggravating the deterioration process of concrete [2]. In order to avoid such negative effects, it is necessary to control the internal relative humidity of HSC, especially in dry conditions. The method of internal curing was suggested to overcome this problem by supplying additional water during curing by using lightweight aggregates (LWA) [2, 3].
Substitution of fine aggregate with presoaked LWA has a significant effect on reducing the shrinkage, resistance to freeze-thaw cycles and transport properties of concrete [3-6]. However, it usually reduces compressive strength of concrete [3, 4]. Furthermore, presoaking at production conditions can be complex and economically unattractive. In this case, application of powder-fine porous active mineral additives can be beneficial due to their high specific surface and ability to absorb water quickly. Unlike LWA, active mineral additives can partly replace cement in concrete and as a result reduce atmosphere pollution caused by cement production, lower the cost of concrete and improve its durability [7].
Relatively low cost of zeolitic tuffs and its availability in certain regions around the world induces its use in concrete industry. Natural zeolite is crystalline microporous material that contains large quantities of reactive SiO_2 and Al_2O_3 and proved to be great pozzolanic additive in cementitious materials [8, 9]. Clinoptylolite type of zeolite characterizes with high absorption capacity, however there is contradictory results regarding its incorporation as internal curing agent for concrete [6].
Perlite is natural volcanic siliceous material with good pozzolanic activity. When heated to 900ºC, it releases entrapped water and expands to form cellular structure. Due to its high porosity, perlite can be also applied as internal curing agent [10].
The present work investigates the effect of natural zeolite, expanded perlite and fly ash on internal humidity, mass loss and mechanical properties of HSC in different curing conditions.

2. Experimental program

2.1. Materials and mixture design

Commercially available Portland-slag cement CEM II/A-S 42.5, which conforms the requirements of EN 197 [11] was used in this study. Three types of mineral additives were used for cement substitution: natural zeolite (clinoptylolite type) derived from Transcarpathian region of Ukraine, expanded perlite with bulk density of 67 kg/m^3 and fly ash. Residue on sieve №008 for all additives was about 15%. Chemical compositions of cement and additives are presented in Tab. 1.
Three types of concrete mixtures with different additives were prepared. Mixture proportions and fresh concrete properties are listed in Tab. 2. Amount of expanded

perlite was calculated to occupy the same volume in concrete as fly ash and zeolite because of its very low bulk density.

Tab. 1.
Chemical compositions of cement and additives

Material		CEM II/A-S 42,5	Natural zeolite	Perlite	Fly ash
Chemical composition, %	SiO_2	23,20	75,34	71,78	53,76
	Al_2O_3	5,27	8,77	12,77	24,11
	Fe_2O_3	3,50	1,30	1,54	14,07
	CaO	62,34	4,60	1,31	4,06
	MgO	1,39	0,55	0,60	3,40
	Na_2O	0,11	1,22	3,00	0,00
	K_2O	0,96	5,41	4,10	0,60
	SO_3	2,28	0,05	0,90	0,00
	LOI	0,95	5,76	4,00	0,00

The content of fine and coarse aggregates for all mixtures was 600 kg/m^3 and 1250 kg/m^3 respectively. All mixtures also contained commercially available polycarboxylate based superplasticizer. The dosage of superplasticizer was 1,0 mass % of cement. Consistency class of concrete mixtures was S1 (Slump = 20-40 mm)

Tab. 2.
Mixture proportions and fresh concrete properties

Mixture identification	Cement (kg/m^3)	Fly ash (kg/m^3)	Natural zeolite (kg/m^3)	Perlite (kg/m^3)	w/cem ratio	Concrete mix density (kg/m^3)
Ref	400	0	0	0	0,40	2410
Ash	360	40	0	0	0,38	2402
Zeol	360	0	40	0	0,44	2426
Perl	360	0	0	2,8	0,42	2418

2.2. Specimen preparation, curing and testing

First, concrete ingredients in the designed proportions have been mixed with water in laboratory pan mixer for 5 minutes, to let the porous additives absorb the mixing water. After that superplasticizer and additional water were added to receive the target slump (20-40 mm) for all mixtures. Then, prepared fresh concrete were casted into 100×100×100 mm cube and 100×100×400 mm prism moulds and compacted by means of laboratory vibrating table.
Concrete specimens were divided into two parts for curing at laboratory conditions (RH=55±5%, t=20±2ºC) and moist curing (RH=95±5%, t=20±2ºC). Concrete specimens were exposed to appropriate curing conditions immediately after casting.
IRH test was carried out using set-up, shown in Fig.1. After demoulding a hole was drilled in specimen of each mixture and digital RH probe was installed in each cube. Probes were sealed with plasticine to avoid moisture loss. Similar method was proposed by El-Dieb [5].

Fig. 1. Set-up for internal relative humidity test

The mass loss of specimens was measured in laboratory conditions at several time intervals after demoulding. Compressive and flexural strengths' tests of concretes were carried out according to EN 12390-3 [12] and EN 12390-5 [13] respectively. Microstructure of concrete was examined by scanning electron microscope SEM FEI Quanta 250 FEG, equipped with EDS.

3. Results and discussion

Water retention is very important to provide a proper hydration of cement matrix. Fig. 2 shows the internal relative humidity for concretes with time and Fig. 3 represents mass loss. Concrete containing zeolite showed the highest internal humidity at all ages, which corresponds to higher amount of absorbed water. Retained moisture in zeolite can also contribute to pozzolanic reaction, which takes place also at later ages of hardening.

Fig. 2. Internal relative humidity of concrete specimens

Generally, the highest mass losses for all concretes were observed at early stages of hardening. However, concrete with zeolite was found to have the highest mass loss among the other mixtures. It could be attributed to higher initial mass of absorbed water. A dramatic decrease can be seen in internal humidity of Perl concrete after 3 days of hardening. On the contrary, this mixture characterizes with lowest mass loss compared to concretes with other mineral additives, which can be initially assumed as effect of internal curing.

Fig. 3. Mass loss of concrete specimens

It is obvious, that incorporation of mineral additives results in decrease of concretes mechanical properties. It should be noted that when additives is used in concrete the pattern is retained when the percentage of concrete strength reduction correspond to the percentage content of additives in concrete. In such case, a comparison between Ash, Zeol and Perl concrete mixtures is more reasonable.
The influence of porous mineral additives on flexural strength tests of concrete, cured at laboratory condition, can be seen in Fig. 4.

*moist cured

Fig. 4. Flexural strength of concretes, cured in laboratory conditions

The flexural strength of concrete reduces by 12,5% and 3,5% at 3 day of hardening for Zeol and Perl concrete respectively in comparison with Ash concrete. However, the internal curing effect can be observed at later age of hardening, as flexural strengths of concretes with zeolite and perlite is slightly higher than that of Ash concrete.
Results of compressive strength test are presented in Fig. 5. Ash, Zeol and Perl concretes are characterized by 24%, 18% and 20% strength reduction in dry curing conditions respectively in comparison with moist cured concrete at 28 day of hardening.

Fig. 5. Compressive strength of concretes, cured in laboratory conditions

Furthermore, concretes containing perlite and zeolite also had slightly higher compressive strengths compared to concrete that contained traditional mineral additive such as fly ash. It is worth noting that both flexural and compressive strengths of Perl specimens at 3 day of hardening are higher than that of Zeol, which corresponds the tests results of internal humidity and mass loss. In the test conducted at day 28, the strength of concrete containing zeolite was found to be the highest among concretes with mineral additives due to internal curing of concrete.
Observation under scanning electron microscopy (Fig. 6a) shows, that microstructure of concrete incorporating natural zeolite characterizes by presence of fiber-like crystals of calcium hydrosilicates. Their crystallization can take place in the pores of cement paste. In some places, small amount of plate-like crystals of calcium hydroxide is observed. It was confirmed by the results of microprobe analysis (Fig. 6b).
Different morphology of crystals shows heterogeneity of cement paste phase composition. This is due to a variety of structure of initial grains of binder and pozzolanic additive.

a b

Fig. 6. SEM image (a) and EDX point analysis (b) of concrete containing zeolite after 28 days of hardening

The results of previous researches show, that introduction of zeolite in concrete improves not only the mechanical properties of concrete in the late stages of hardening, but also durability properties, such as resistance to freeze-thaw cycles, shrinkage and water impermeability [8].

4. Conclusions

In dry hardening conditions, concrete containing mineral additives such as perlite and zeolite is characterized by a slightly lower percentage of strength reduction in comparison with both concrete without additives and concrete containing traditional mineral additive such as fly ash. It was studied that the addition of such porous natural and artificial mineral additives provides internal curing of concrete in conditions of reduced relative humidity and in case of improper curing. It was confirmed by the results of concrete's internal humidity test.

Previously obtained results showed, that introduction of zeolite improved not only the mechanical properties of concrete in the late stages of hardening, but also due to a more dense microstructure such properties as resistance to freeze-thaw cycles, water impermeability and reduced shrinkage.

As a result, concrete with the addition of natural zeolite can be used under low relative humidity conditions and in structures for which it is difficult to provide proper curing.

References

[1] Michael A. Caldarone. *High-Strength Concrete: A Practical Guide*. – CRC Press, 2014.

[2] Philleo R. *Concrete science and reality*. Materials Science of Concrete II 1991; B:1-8.

[3] Zhutovsky, S., Kovler, K. *Effect of internal curing on durability-related properties of high performance concrete*. Cement and concrete research, 2012; 42.1: 20-26.

[4] Kabay, N., Kizilkanat, A., Tüfekçi, M. *Effect of Prewetted Pumice Aggregate Addition on Concrete Properties under Different Curing Conditions*. Periodica Polytechnica. Civil Engineering, 2016; 60.1: 89.

[5] El-Dieb, A. *Self-curing concrete: Water retention, hydration and moisture transport*. Construction and Building Materials, 2007; 21.6:1282-1287.

[6] Ghourchian, S., Wyrzykowski, M., Lura, P., Shekarchi, M., Ahmadi, B. An investigation on the use of zeolite aggregates for internal curing of concrete. Construction and Building Materials, 2013; 40:135-144.

[7] Markiv, T., Sobol, K., Franus, M., Franus, W. *Mechanical and durability properties of concretes incorporating natural zeolite*. Archives of civil and mechanical engineering, 2016; 16.4:554-562.

[8] Sobol, K., Markiv, T., Hunyak, O. *Effect of mineral additives on structure and properties of concrete for pavements.* Selected Scientific Papers-Journal of Civil Engineering, 2017; 12.2:95-100.

[9] The effect of zeolitic tuff on structure formation and properties of cements // T. Markiv, W. Franus, Kh. Sobol, Z. Blikharskyy / IBAUSIL. 19 Internationale Baustofftagung. – Weimar (Germany), 2015, Band 2. - P.415-422.

[10] Zhutovsky, S.; Kovler, K.; Bentur, A. *Autogenous curing of high-strength concrete using pre-soaked pumice and perlite sand.* In: Self-desiccation and its importance in concrete technology', Proceedings 3rd International Research Seminar, Lund, Sweden. 2002: 161-173.

[10] EN 197-1 Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements

[11] BS-EN 12390-5 Testing hardened concrete. Part 5: Flexural strength of test specimens

[12] BS-EN 12390-3 Testing hardened concrete. Part 3: Compressive strength of test specimens

Autors:

Dr.-Ing. Taras Markiv — taras.y.markiv@lpnu.ua
Lviv Polytechnic National University
S. Bandera Str., 12
79013 Lviv, Ukraine

M.Sc. Oleksii Hunyak — oleksii.m.guniak@lpnu.ua
Lviv Polytechnic National University
S. Bandera Str., 12
79013 Lviv, Ukraine

Prof. Dr. -Ing. hab. Khrystyna Sobol — khrystyna.s.sobol@lpnu.ua
Lviv Polytechnic National University
S. Bandera Str., 12
79013 Lviv, Ukraine

Prof. Dr. -Ing. hab. Zenoviy Blikharskyy — ibid-dyrekcia@lp.edu.ua
Lviv Polytechnic National University
S. Bandera Str., 12
79013 Lviv, Ukraine

Goglin, V., Hüsken, G., Wossidlo, P., Häcker, R., Kühne, H.-C., Brouwers, H.J.H.

Influence of the fiber volume fraction and matrix stiffness on ultra-high performance fiber reinforced concrete subjected to direct tensile loading at moderate strain rates

1. Introduction

The mechanical behavior of normal strength and high-strength concretes under tension can be significantly improved by the incorporation of steel fibers. This improvement comprises not only an enhancement in strength and ductility, but also in energy absorption capacity, which makes steel fiber reinforced high-strength concrete potentially suitable for seismic design applications [1, 2]. Force transfer controlled processes between steel fibers and concrete matrix, i.e. fiber debonding and fiber pull-out during crack opening are the main mechanisms contributing to the high-energy dissipation characteristic of this composite material [3, 4].
In order to gain more information on the material efficiency under tension, a comparative study on different ultra-high performance fiber reinforced concretes (UHPFCs) subjected to direct tensile loading at moderate strain rates is presented. The experimental approach considered three UHPFC mixtures, incorporating two volumetric fractions of high-strength smooth steel fibers. The stiffness modification of the concrete matrix was realized by the addition of a copolymer. The direct tensile tests were conducted on small sized dumbbell shaped specimens at nominal strain rates of 0.000025 1/s and 0.01 1/s, representing quasi-static and seismic loading conditions, respectively. For a detailed analysis of crack formation and crack propagation during load application, classical tensile tests were accompanied by non-destructive measuring technique using digital image correlation (DIC). Furthermore, relevant material parameters, such as such as first and post cracking stresses, strain capacity, and energy absorption capacity are determined and discussed.

2. Experimental program

An experimental program was designed to investigate the rate sensitivity of three different UHPFC mixtures under direct tensile loading. The following sections will give a brief description of the material, mixtures and the test setup.

2.1 Materials and mixtures

The composition of the reference mixture comprises two different cements, microsilica, metakaolin, two fractions of broken basalt, and superplasticizer for an adequate dispersion of the fines. The proportions of the reference mixture are given in Tab. 1. The reinforcement of the UHPFCs was obtained by the incorporation of high-strength (>2600 MPa) brass-coated steel fibers, with a diameter of 0.20 mm and a length of 13 mm, whereas the stiffness modification of the high-strength concrete matrix was realized by the addition of an ethylene-vinyl acetate based copolymer (EVA) in powder form. Parameter variations of the UHPFC mixtures are summarized in Tab 2.

Tab.1: Mix proportions in [kg/m³].

CEM I 42.5 R-HS/NA	CEM I 52.5 R LA SR	Micro-silica	Meta-kaolin	Basalt 0.125/2.0	Basalt 2.0/5.0	Water	Super-plasticizer
625	125	37.5	75	916.7	550	180	20.25

Tab.2: UHPFC parameter variations.

Notation	F01_Dx	F02_Dx	F01_DxEVA
Fiber Dx in [V.-%]	1.00	2.00	1.00
Copolymer EVA in [Wt.-%]*	0.00	0.00	2.66

*relative to binder content

2.2 Experimental process

The uniaxial tensile tests were conducted deformation controlled at nominal strain rates of 0.000025 1/s and 0.01 1/s using a servo hydraulic and a universal testing machine, respectively. The tests were performed on three specimens per UHPFC mixture at an age of 56 days or older. The geometry of the dumbbell shaped specimens (cross-section 20x40 mm; gauge length 100 mm) was designed according to the suggestions of Mechtcherine, V. and Schulze, J. [5]. To facilitate stable and even crack growth throughout the cross-section, rigid specimen-to-machine connections were designed. For displacement measurements, linear variable differential transformers (LVDTs) were used. The tests were additionally accompanied by digital image correlation (DIC) measurements. For the optical registration of two-dimensional displacement fields, a high-contrast stochastic pattern was applied on the specimen front side. The displacement data were recorded with a frequency of 0.24 Hz at quasi-static strain rates, and with a frequency of 80 Hz at seismic loading conditions, respectively. A more detailed description of the test setup can be found in [6]. Fig. 1 shows a schematic illustration of the test setup.

Fig.1: Schematic illustration of the setup for direct tensile testing accompanied by DIC.

3. Experimental results
3.1. Tensile parameters

The direct tensile behaviour of the different UHPFC mixtures was described by five relevant material parameters, including the elastic modulus E_{cc}, the first cracking stress σ_{cc}, the post cracking stress σ_{pc}, the strain capacity ε_{pc} at post cracking stress, and the energy absorption capacity g_{tc}. Fig. 2 shows a typical interpretation of the generated test results. The energy absorption capacity was obtained by integrating the stress versus strain curve up to ε_{tc} reduced by the residual deformation component, describing the transition to consistent softening behavior. Hence, the determination of the unloading modulus E_{tc} is needed. In this study, the unloading modulus E_{tc} was determined empirically on the basis of the experimental test results of Wille et al [7]. However, the energy absorption capacity can be calculated by following Eq. 1 to 3.

$$\sigma(\varepsilon_{tc}) = \sigma_{tc} = \frac{1}{10 - \varepsilon_{pc}} \cdot \int_{\varepsilon_{pc}}^{10} \sigma(\varepsilon)\, d\varepsilon \quad (1)$$

$$E_{\mathrm{tc}} = 0.1375 \cdot E_{cc} - 1815.7 \quad (2)$$

$$g_{\mathrm{tc}} = \int_{0}^{\varepsilon_{tc}} \sigma(\varepsilon)\, d\varepsilon - \frac{1}{2} \cdot \frac{\sigma_{tc}^2}{E_{tc}} \quad (3)$$

Fig.2: Interpretation of stress-strain results: (a) averaging of the stress-strain curves, (b) material parameters obtained from the averaged stress-strain curve.

3.2. Tensile behavior at quasi-static and seismic loading conditions

Fig. 3 shows the average stress-strain relationship of mixture F02_Dx with a fiber volume content of two percent, of mixture F01_Dx with a fiber volume fraction of one percent, and of the stiffness modified mixture F01_Dx_EVA subjected to a nominal strain rate of 0.000025 1/s and 0.01 1/s. The corresponding material parameters are summarized in Tab. 3. All given values in Tab. 3 are averaged values of at least two specimens.

The experimental results showed that the first and post cracking stresses, together with the associated strains, generally increase with an increase in both fiber volume fraction and strain rate. The stiffness modified mixture F01_Dx_EVA displayed the most significant strain rate dependent increase of first cracking stress with 80 %, whereas the enhancement in post cracking stress of mixture F01_Dx_EVA was negligible. Mixture F02_Dx and F01_Dx showed an increase of the first crack stress by 32 % and 53 %, and

of the post cracking stress by 21 % and 64 %, as the strain rate changed from quasi-static to dynamic loading conditions. Not only first and post cracking stresses generally increase with an increase in fiber volume fraction and strain rate, but also the elastic modulus. The stiffness modification of mixture F01_Dx_EVA maintained though a reduction of the elastic modulus from 29010 MPa to 23070 MPa at quasi-static load, and from 30510 MPa to 29600 MPa at dynamic conditions. However, it was also observed that the energy absorption capacity of all tested mixtures generally increase with an increase in fiber volume fraction and strain rate. The stiffness modified F01_Dx_EVA mixture revealed the lowest values for energy absorption capacity with 10.24 kJ/m³ at a strain rate of 0.000025 1/s and 22.85 kJ/m³ at a strain rate of 0.01 1/s, although F01_Dx_EVA showed higher values for strain capacity than the unmodified mixture F01_Dx. Mixture F02_Dx with a fiber content of two volume percent exhibited the highest values for energy absorption capacity with 21.39 kJ/m³ at quasi-static loading and 27.41 kJ/m³ at seismic testing conditions. Comparable strain rate dependent tendencies for UHPFCs, incorporating different volumetric amounts of steel fibers are reported in [8, 9, and 10].

Fig.3: Average stress-strain curves of the different UHPFC mixtures: (a) at quasi-static loading rates, (b) at seismic loading conditions.

Tab.3: Average tensile parameters of the tested UHPFC mixtures.

Notation	Strain rate [1/s]	Elastic modulus E_{cc} [MPa]	First cracking stress σ_{cc} [MPa]	Post cracking stress σ_{pc} [MPa]	Strain capacity ε_{pc} [‰]	Energy absorption capacity g_{tc} [kJ/m³]
F02_Dx	0.000025	30790	7.62	7.82	0.60	21.39
	0.01	32170	10.08	9.43	1.19	27.41
F01_Dx	0.000025	29010	5.12	5.52	0.29	14.19
	0.01	30510	7.84	8.67	0.33	24.57
F01_Dx_EVA	0.000025	23070	4.73	5.27	0.36	10.24
	0.01	29600	8.51	5.34	0.88	22.85

3.2 Strain rate effect on crack formation and propagation

Digital image correlation (DIC) facilitated the detailed analysis of crack formation and crack propagation at quasi-static and dynamic loading conditions. For both applied strain rates, the DIC data is exemplary processed for one specimen of the stiffness modified mixture F01_Dx_EVA. Fig. 4 shows the evaluated stress-strain curve of F01_Dx_EVA_S01 at a strain rate of 0.000025 1/s, as well as the stress-strain curve of F01_Dx_EVA_S02 at a strain rate of 0.01 1/s, respectively. Three selected stress states each marked as state A, state B and state C are also specified in Fig. 4. The corresponding strain distribution is given in Fig. 5.

Fig.4: Stress-strain plot of mixture F01_Dx_EVA at quasi-static loading (left), and at seismic loading conditions (right).

Fig.5: Strain distribution fields of mixture F01_Dx_EVA at state A to C subjected to quasi-static loading (left), and seismic loading conditions (right).

Referring to the stress-strain plots in Fig. 4, mixture F01_Dx_EVA shows generally a better material performance at seismic loading than at quasi-static loading conditions. This improvement comprises not only an enhancement in the obtained stress-strain parameters, but also in energy absorption capacity.

However, based on the specific strain distribution states A to C, the formation of one main crack was registered for F01_Dx_EVA_S01 at a strain rate of 0.000025 1/s (Fig. 5

left). The development of only one crack corresponds with the obtained stress-strain plots of mixture F01_Dx_EVA at quasi-static testing conditions, revealing crack controlled softening behavior. In contrast, strain hardening behavior is characterized by the energy dissipation through multiple cracking prior to the localization of the main crack [10]. Sample F01_Dx_EVA_S02 at a strain rate of 0.01 1/s maintained the formation of at least three cracks before the main crack in the lower part of the specimen localizes (Fig. 5 right), which attributes not only the formation of a slight plateau in stress-strain curve after the post cracking stress but also the enhancement in mechanical properties of the mixture.

4. Conclusions

The influence of the fiber volume fraction and matrix stiffness on ultra-high performance fiber reinforced concrete subjected to direct tensile loading at moderate strain rates was investigated experimentally. Based on the obtained results, the following conclusions can be drawn:

- An increase in strain rate and fiber volume fraction led, in general, to an increase of first and post cracking stresses and associated strains, although the performance of the stiffness modified mixture F01_Dx_EVA was not as good as that of the unmodified mixture F01_Dx.
- It was also shown that the energy absorption capacity of all tested mixtures generally increase with an increase in fiber volume fraction and strain rate. For both tested strain rates, the stiffness modified F01_Dx_EVA mixture revealed the lowest value for energy absorption capacity, whereas mixture F02_Dx displayed the highest value for energy absorption capacity.
- DIC measurements allow a detailed analysis of crack formation and crack propagation during load application. The DIC results emphasized that an increase in the number of cracks corresponds to an enhancement of mechanical properties, and thus to an increase in energy absorption capacity of the composite material.

References

[1] Millon, O., Analyse und Beschreibung des dynamischen Zugtragverhaltens von ultra-hochfestem Beton, PhD thesis, Technische Universität Dresden (2014)

[2] Douglas, K. S., Billington, S. L., Strain rate dependence of HPFRCC cylinders in monotonic tension, Mater. Struct. 44, (2011) pp. 391-404

[3] Isla, F.; Ruano, G.; Luccioni, B., Analysis of steel fibers pull-out, Experimental study, Constr. Build. Mater. 100, (2015) pp.183-193

[4] Naaman, A.E., Nammur, G.N.H., Alwan, J., Bond Mechanisms in Fiber Reinforced Cement-based Composites, Repost UMCE 89-9, Dept. of Civ. Engrg., University of Michigan, (1989)

[5] Mechtcherine, V. and Schulze, J., Testing the behaviour of strain hardening cementitious composites in tension, Paper presented at the int. RILEM Workshop on HPFRCC in Structural Applications, Honolulu (2005)

[6] Goglin, V., Hüsken, G., Wossidlo, P., Häcker, R., Kühne, H.-C., Brouwers, H.J.H., Tensile response of ultra-high performance steel fiber reinforced concrete under moderate strain rates, Proc. of the 12th fib International PhD Symposium in Civil Engineering, Prague (2018)

[7] Wille, K., El-Tawil, S., and Naaman, A. E.,Properties of strain hardening ultra high performance fiber reinforced concrete (UHP-FRC) under direct tensile loading, Cem and Concr Compos 48, (2014) pp. 53-66

[8] Tran, N. T., Tran, T. K.; Jeon, J. K., Park, J. K., and Kim, D. J., Fracture energy of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete at high strain rates, Cem and Concr Res 79, (2016) pp. 169-184

[9] Pyo, S., Wille, K., El-Tawil, S., and Naaman, A. E., Strain rate dependent properties of ultra high performance fiber reinforced concrete (UHP-FRC) under tension, Cem and Concr Res 56, (2015) pp. 15-24

[10] Xu, M. and Wille, K., Fracture energy of UHP-FRC under direct tensile loading applied at low strain rates, Composites Part B 80 (2015), pp. 116-125

M.Sc. Veronika Goglin — veronika.goglin@bam.de
Dr. Dipl.-Ing. Götz Hüsken — goetz.huesken@bam.de
Dr.-Ing. Hans-Carsten Kühne — hans-carsten.kuehne@bam.de
Bundesanstalt für Material-
forschung und -prüfung (BAM)
Div. 7.4 Technology of
Construction Materials
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

Dipl.-Ing. (FH) Peter Wossidlo — peter.wossidlo@bam.de
Dipl.-Ing. Ralf Häcker — ralf.haecker@bam.de
Bundesanstalt für Material-
forschung und -prüfung (BAM)
Div. 9.1 Service Loading Fatigue
and Structural Integrity
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

prof. dr. ir. H.J.H Brouwers — jos.brouwers@tue.nl
Eindhoven University of Technology
Department of Built Environment
P.O. Box 513
5600 MB Eindhoven

Kardumyan, G., Selyutin, N.

High-strength Concretes of Increased Frost Resistance with Compensated Shrinkage Made of Self-Compacting Mixes

Introduction

Structural forms of modern reinforced concrete elements of transport facilities are becoming increasingly complex and unusual requiring the use of new efficient technologies and materials. To increase service life and durability of reinforced concrete structures of unique facilities of civil, industrial and transport construction, systems of technological measures for producing high quality concretes are developed.

A key factor in the production technology of these concretes is highly moving and self-compacting concrete mixes which have an ability to be compacted under the action of own weight and at the same time have a high segregation stability which makes it possible to provide a faultless filling of the formwork of densely reinforced structures and obtaining a high-grade surface [1,2,3,4]. Their introduction requires the highest production culture, the use of qualitative fillers of several fractions to providing a continuous granulometry, fine-dispersed fillers, special chemical and mineral or complex organic-mineral modifiers.

High-quality concretes made of self-compacting concrete mixes often have a significant drawback – considerable shrinkage deformations which can lead to cracks formation and, as a consequence, to a decrease in the durability of elements of the structure. To overcome this drawback it is necessary to use mineral modifiers of expanding action which are able not only to compensate shrinkage deformations but to create self-stressing (compression stress) in reinforced concrete structures. Therefore, in order to ensure required quality indicators of transport facilities when developing concrete compositions and in the process of concreting works it is necessary to follow the principles set out in details earlier {5,6,7,8} and briefly given further in the text.

Basic principles of obtaining high-strength concretes of improved frost-resistance with compensated shrinkage from self-compacting mixes

The condition of providing a high concrete strength, shrinkage compensation and high frost resistance at high mobility (the standard cone slump within 55...75 cm) and segregation stability (cohesion-non-segragation) of the mixture can be achieved by:

- the use of Portland cements without mineral additives with C3A not more than 8% (PC 500DO, PC 500DON by GOST10178-85, GOST 30515-2013 or TsEM I 42.5 N, TsEM I 52.5 N by GOST 31108-2016) in an amount of not over 500 kg/m³;
- optimization of dozing a concrete modifier of expanding action of Embelit type (by GOST P 56178-2014) within 15-25% of cement mass;
- optimization of dozing a micro-filler (MF) within 0-35% of cement mass;
- total quantity of fine-dispersed components not less than 550 kg/m³;
- the proportion of sand in the mixture of fillers – 0.45-0.5;
- the use of a coarse filler of one fraction or with the ratio of two fractions at the level of 60:40 mass %;
- the use of air-entraining or gas-forming additives;
- the presence of entrained air or free gas in the concrete mixture at the level of 4-6%;
- humid curing of newly-laid concrete during the first 3-7 days and its hardening at positive temperatures.

Concrete modifier Embelit

The complex modifier Embelit is a powder-like mineral or organic-mineral multi-component product. Bulk density is 750-800 kg/m³, relative humidity – up to 3%. A mineral part of the product consists of an expanding composition of a sulfoaluminate type on the basis of high-active metakaolin; an organic part – superplasticizer C-3. The mineral product combines when preparing concrete mixes with superplasticizers on the basis of naphthalene formaldehydes, polycarboxylate ethers or mixed systems.
The concrete modifier Embelit is produced according to technical conditions TU 5870-176-46854090-04 with a change 1 [9] and corresponds to requirements of GOST R 56178-2014.

The marking of the modifier reflects its composition: the first digital index in the designation indicates the content of a superplasticizer in the mass of the modifier (%), the second – the content of the expanding composition in the mass of the mineral part of the modifier (%).
For concretes with compensated shrinkage an optimal dosage of the modifier Embelit of 0-100 or 8-100 grades is 12-15% of the cement mass, for self-stressing concretes it is within 15-25%.

Physical-mechanical characteristics of concrete mixtures and concretes with modifier Embelit

- long-term stability of mobility of mixes (grades of workability P4-P5 and self-compacting with spread ≥ 65 cm) (at combined use with efficient superplasticizer), their non-segregation and water-retaining capability (water separation ≤ 0,3%);
- shrinkage compensation or obtaining the residual expansion and self-stressing of concrete;
- compression strength of 40…120 MPa (B30…B90 classes) and higher, including with high early strength when hardening under normal conditions up to 40 MPa at the age of 1 day, concretes made of self-compacting mixtures with compression strength of 50…90 MPa.

The study conducted by us and previously published [3,6,10] confirms that the modifier Embelit is an active mineral additive of pozzolanic action, which efficiently reduce the heat emission during the concrete hardening.
The basis for improving properties of concrete is their high water proofing (water proofing grade W12 ...W20 and higher) and low reactivity of the modified cement stone in relation to many components of the aggressive environment which determine the improvement in a number of indicators for concrete: impermeability for water and gases, chloride salt solutions including, sulfate resistance; protective properties of concrete in relation to steel reinforcement. Frost resistance in “salts” is provided by the availability of entrained air or liberated gas in the concrete mixture at the level of 4-6% when additional introducing gas-forming or air-entraining additives.

Basic principles of erection of structures of transport facilities

A breakdown of structures of the facility on separate enlarged elements (blocks) with regard for thermo-stressed state of concrete due to a temperature drop because of exothermia and the conditions of a concreted block joining to the adjacent, previously concreted structures, as well as for providing possibilities for a continuous concreting at the pace set.

The use of self-compacting concrete mixes with cone slump (CS) within 60…65 cm which provide a good “pumpability”, improved workability and segregation stability. The use of high quality concrete with high frost resistance, low exothermia and compensated shrinkage which contributes to the crack resistance of structures.
Observance of temperature and humidity conditions of concrete hardening in order to prevent shrinkage and thermal cracks. Control of the characteristics set by the project (strength, water proofing, frost resistance) of concrete structures.

Practical implementation

High quality concretes with compensated shrinkage and self-stressing concretes with compression strength grades of B40-B80 with self-stressing within 0.5 – 2.0 MPa made of high mobile and self-compacting mixes were used including the construction of enclosing structures of the Palace of Water Sports and spans of transport junctions in the city of Kazan, pylons of the football stadium in the city of Yekaterinburg, transport tunnel at the “Sheremetyevo” airport, foundations and frames of high-rise buildings in Moscow and Minsk and other structures with a total volume of over 250 thousand cubic meter [3,4,8].
Consider it in details on the example of the construction of reinforced concrete structures of the span structure of the pedestrian overpass with the observation deck “Floating Bridge” on the Moskvoretskaya Embankment (object built) (Fig.1).
The main task of the overpass is to open an overview of the Moskva River and the opposite bank, for which it is made of V-shape and thrown over the Park area, a four-lane highway and a promenade with a pier.
The structure of the overpass is a continuous monolithic post-stressed reinforced concrete span structure with a metal console on massive monolithic reinforced concrete supports. The total length of the pedestrian overpass is 249.89 m. The total width of the pedestrian overpass (including the span structure and the console) is 6.20 m. The overpass is 4 m.
The spans of the overpass have a variable cross section, from the southern end its V - shaped console is suspended above the water. The overpass is asymmetric- on the one hand it is 24.1 meters longer. In the longitudinal direction, the span structure has a variable cross-section height.
The height of the span structure is on the extreme poles - 3600 mm, on intermediate supports № 2 and № 3 - 4700 mm.
The bearing element of the span structure is a monolithic post-stressed beam with a metal console. The width of the span structure beam on the top varies from 1000 mm to 1800 mm, below - from 700 mm to 4000 mm.
Stressed reinforcement is presented in the form of bundles of 31 steel 7-wire ropes with a diameter of 15.2 mm.
To pass the stressed reinforcement (bundles of ropes) into the body of the structure, metal corrugated pipes (channel formers) with a diameter of 130 mm and a wall thickness of 0.25...0.4 mm are installed.
The maximum number of channel formers in section S-2 is 27 pieces.
After tensioning the ropes, the channel formers are filled with an injection solution of the mark not lower than M300.

a) Under construction

b) General view of the structure

Fig.1: Pedestrian overpass "Floating Bridge"

The structure of the overpass is divided into right and left branches. A general view of the right and left branches is shown in Fig.2 and Fig.3.

Fig.2: General view of the right branch of the overpass

Fig.3: General view of the left branch of the overpass

The volumetric reinforcement cage of the structure is made of A500C rod reinforcement. Across the span structure, M-1, M-2, M-3, S-1 and S-2 meshes are installed from the reinforcement with a diameter of 16 and 20 mm and rod spacing of 150 mm; along the span structure the rod reinforcement with a diameter of 16 mm and 25 mm (on section S-7) and rod spacing of 100 mm are installed along the perimeter of the meshes..
The general view of reinforcement cage (on the example of S-1 and S-2 sections) with installed channel formers is presented in Fig.4a and Fig.4b.
According to the project, the span structure of the overpass is made of concrete of class B60 compressive strength, grade F_2300 of frost resistance and grade W8 of water proofing. Grouting of channels is done with cement mortar M300. The total volume of concrete in the superstructure of the overpass is 1383 m^3.

Fig.4: General view of reinforcement cage with channel formers
a) M-2 mesh of S-1 section b) M-3 mesh of S-2 section

We have developed a Technological Regulation on execution of concreting works which provides that the concreting of the span structure of the overpass is made according to the breakdown into sections in 7 stages, as shown in Fig.5. This is due to the process of tension of rope bundles at different parts of the superstructure by sections. The total number of sections for the entire superstructure is 13 pieces.

Fig. 5: Breakdown of the span structure for sections and stages of concreting

The Technological Regulation on execution of concreting works includes the following basic principles:

1. The concreting of structures of the span structure by sections, at that, parallel sections at the right and left branches are concreted consistently or simultaneously. The average concreting speed of sections S-1,S-2, S-3, and S-4 must be not less than 50…60 m³/h.

2. Concrete of the span structure must be with shrinkage fully compensated.

3. The concreting of the structure of the span structure with regard to its thickness and intensity of reinforcement and channel formers should be made with a self-compacting concrete mixture with a cone slump (CS) within 60…65 cm.

4. The mix is to be laid continuously at the whole height uniformly on the whole square and the length of the structure with the movement of the front of mixture laying vertically.

5. To reduce the exothermia of B60 grade concrete with compensated shrinkage the following conditions should be complied:

a) concrete mixes must have a low energy potential - cement consumption is not higher than 480 kg/m^3 in terms of clinker;

b) Portland cement of PC500 grade or TsEM I 52.5 H with a normalized mineralogical composition ($C_3A \leq 8\%$) must be used for concrete mixes production; the presence of blast furnace slag in an amount of up to 20% is permissible;

c) to produce the concrete mix the following additives should be used:
- a complex modifier of concrete of Embelit 0-100 grade which compensate the shrinkage;
- a superplasticizer on the basis of polycarboxylate ethers Sika VC 5-600 ST;
- an air-entraining additive Sika Aer 200 S;

d) concrete mixes delivered to the construction site must have a temperature of not over +20 °C.

6. The calculated concrete temperature increase in the core of the block of concreting of high sections should not exceed +50 °C.

7. Concrete curing in the structure should be carried out with the provision of:
- concrete hardening at a relative humidity of not less than 95% during 7 days;
- concrete cooling rates are not more than 2..7 °C per day.

5. According to the Technological Regulation, the concreting of sections is carried out entirely at a time along the entire length.

Concreting could be carried out according to one of the options:

The 1st option. - The concreting of sections with height from 2,6 to 4,7 m (S-1, S-2, S-3 and S-4) congested with channel formers is carried out with the delivery of concrete mix in the formwork from the lower zone of the structure through the side face of the formwork with the help of special inventory devices – connectors. Under this option, the concrete mix fills the inside-formwork space from the bottom up" to the level of the channel formers arrangement (i.e. to the level of about 2/3 of the construction cross-section height), and the final concreting of the remaining upper zone is executed "from the top down".

The 1st option is preferable and should be used when concreting all the sections under conditions of the congestion of the structures with channel formers when the installation of the tremic pipes is impossible.

The general view of a connector installed on the formwork and the delivery scheme of concrete mixture through the connector to the lower part of the structure is presented in Fig. 6a and 6b.

a)

b)

Fig.6: a) General view of the connector b) Scheme of concrete mix delivery through the connector

The 2nd option: The concreting of other sections of low height (S-5, S-6 and S-7), not congested with channel formers, is carried out with the use of tremic pipes with filling of the inner formwork space in the direction "from top to bottom".

Under the second option of the section concreting, tremic pipes with an inner diameter of 100…120 mm (metallic or rubber-fabric intended for direction and uniform distribution of the concrete mixture in a certain zone are used. Pipes must be flanged to connect the pipeline of the concrete pump.

The second option is permitted to be used in the case of sections non-congested with the channel formers, when it is possible to install tremic pipes.

An example of location of tremic pipes and concrete supply through them is presented in Fig.7.

Fig.7: Scheme of concrete mixture supply through tremic pipes

The concreting of the span structure of the pedestrian overpass “Floating Bridge” was carried out from February till June of 2017. Concrete mixes were delivered from a single concrete plant. The concrete mix of BST B60 P5 $F_2$300 W8 ($R_m^T \geq 78,3$ MPa) GOST 7473 grade corresponded to requirements of the Regulation and had the following characteristics:

- flowability of slump of a standard cone of 55…61 cm;
- average density – 2330-2360 kg/m³;
- volume of entrained air – 5…6%;
- segregation – visually absent
- temperature - + 10.0…19.3 °C

The kinetics of heat release and the temperature regime of concrete curing in the span structure conformed to the requirements of the Regulation, which, in general, provided shrinkage and thermal crack resistance of the structure.

In particular, the maximum temperature in the core of the structure was 67.3 °C, the temperature difference in different zones along the height of the structure was not more than 18 °C, and the average cooling rate of the structure was 2.0...7.0 °C per day, which met the requirements of the Regulation.

According to the test results, the actual compressive strength of concrete in the sections of the span structure of the structure ranged from 70.2 to 89.8 MPa, which corresponds to the actual classes from B_f63 to B_f83 and meets the requirements of the project (B60).

The strength of concrete in axial tension, at the age of 28 days, amounted to 5.0 7 MPa, which corresponds to 184% of the normative value of strength in axial tension (Rbt,n =2.75 MPa) for concrete class B60 for SP 63.13330.2012. The self-stressing of concrete was 0.6 MPa.

Concrete in the structure of the span structure at the age of 28 days had a water proofing grade of not less than W12, which exceeds the requirements of the project (W8), and the frost resistance grade $F_2$300 for concrete of road and airfield pavements, which meet the requirements of the project.

Conclusions

The introduction of new technologies in Russia for the construction of transport structures makes it possible to reduce the cost and time for the erection of construction objects. As a result of the correctly chosen and implemented construction technology, a reliable construction was obtained - the span structure of the pedestrian overpass "Floating Bridge".
The use of Embelit modifier of expanding action in conjunction with the superplasticizer based on carboxylate esters and an air entrainment additive makes it possible to obtain high-quality concrete from self-compacting mixtures with compensated shrinkage or required self-tension, high characteristics of axial tensile strength and to provide design requirements for reinforced concrete structures in terms of strength, impermeability and frost resistance, as well as their shrinkage and thermal crack resistance.

Literature

[1] *Ouchi, Nakamura, Osterson, Hallberg, and Lwin. Applications of self-compacting concretein Japan, Europe and the United States / 2003/ ISHPC.*

[2] *Collepardi M. The New Concrete. Italy: Grafiche Tintoretto, 2006, 421 p.*

[3] *Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Кардумян Г.С. Новые модифицированные бетоны. М.; «Типография «Парадиз», 2010. – 258 стр.*

[4] *Kaprielov S.S., Sheynfeld A.V., Kardumyan G.S. Unique concrete and experience of their realization in modern construction // Industrial and civil engineering. 2013. № 1. pp. 42-44. (In Russian).*

[5] *Батудаева А.В., Кардумян Г.С., Каприелов С.С. Высокопрочные модифицированные бетоны из самовыранивающихся смесей. // Бетон и железобетон № 4, 2005, стр.23-27.*

[6] *G. Kardumyan. Non-shrinkage low cement concrete of low permeability and exothermicity for crack resistant massive structures*. // 17 International Baustofftagung, Weimar, 26-29 Sept. 2009, Band 2, pp.523-529.

[7] *S.Kaprielov, A.Sheynfeld, G. Kardumyan, V.Dondukov. A Malticomponent Modifier for Shrinkage-Compensated or Self-Stressed High-Strength Concrete, Eight CANMET/ACI International Conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. Sorento, Italy, 2006.- PP. 87-102.*

[8] *Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Кардумян Г.С., Чилин И.А. О подборе составов высококачественных бетонов с органоминеральными модификаторами. // Строительные материалы № 12, 2017, стр.58-63. .*

[9] *ТУ 5870-176-46854090-04 Модификатор бетона Эмбэлит. Технические условия.*

[10] *Шифрин С.А., Кардумян Г.С. Использование органоминеральных модификаторов серии МБ для снижения температурных напряжений в бетонируемых массивных конструкциях. // Строительные материалы, 2007, № 9, стр.9-11.*

Authors:

Ph. Dr. (Eng) Galina Kardumyan,
NIIZHB NAMED AFTER A.A.GVOZDEV
6/5 2nd Institutskaya st.
109428, Moscow, Russia

Eng. Nikita Selyutin
MASTER BETON ENTERPRICE
31 Saratovskaya st.
109518, Moscow, Russia

Krishan, A.L., Troshkina, E.A., Nekrasova, S.A., Khamidulina, D.D.

Development of self-compacting and self-stressing concrete for concrete filled steel tube columns

1. Introduction

Concrete filled steel tube columns (CFSTs) are becoming increasingly more popular all over the world due to their substantial constructive, technological and economic advantages. Nowadays they are often used in high-rise building and bridge construction. It is also advisable to use such columns in multi-storey frame buildings with an extended column grid when they are under significant loads [1]. CFSTs combine the best properties of steel and reinforced concrete materials and feature high strength and rigidity with relatively small cross-sectional dimensions. Such CFST advantages as reduced labor input of their manufacture due to the lack of formwork and high speed of building construction are also attractive to construction workers [2].
However, the wide practical application of concrete filled steel tube columns is restrained by the difficulty of ensuring sufficient contact strength between the concrete core and the steel shell where the load is transmitted from intermediate slabs to the column [3, 4]. Separation of steel tube from the concrete core reduces structural load-bearing capacity and durability. Higher contact strength between the external shell and the concrete can be effectively achieved by means of transverse pre-stressing of the concrete core.
Transverse pre-stressing of the concrete core can be ensured by applying self-stressing concrete. Frictional forces will arise in the shear force transmission area of such structure, which can considerably increase the contact strength between the steel shell and the concrete core when applying adequate pre-stressing force [5].
In the article it is proposed to improve the technique of manufacturing of concrete filled steel tube columns by applying self-compacting self-stressing concrete for the concrete core.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

The following materials for preparing such concrete were used in the research:
– portland cement PC 500, compliant with GOST 10178-85 Portland cement and portland blastfurnace slag cement. Specifications;
– fluvial sand with fineness modulus = 2.5, compliant with GOST 8736-2014 Sand for construction works. Specifications;
– porphyritic crushed stone with size fraction 5–20, compliant with GOST 8267-93 Crushed stone and gravel of solid rocks for construction works. Specifications.
The following admixtures were used: polycarboxylate ether-based superplasticizer Sika ViscoCrete-5-600 SP and concrete modifier Embelit 6-100 which represents an organic mineral-based polycomponent product with multifunctional effect (TU 5870-176-46854090-04). The Embelit modifier not only allows improving the rheological properties of concrete mixtures but also features an expanding effect due to the

incorporated expanding composition of sulfoaluminate type [6]. The application of Embelit results in modified phase composition of cement stone demonstrated by increased content of finely crystalline hydrated calcium sulfoaluminate which predetermines greater expansion and promotes the stability of the sulfoaluminate system [7]. Due to the expanding effect of Embelit, pre-stressing of the concrete, enclosed in tubular steel shell, is created.

2.2. Experimental Process

Concrete mixtures compositions were determined in accordance with the "European Guidelines for Self-Compacting Concrete. Specification, Production and Use" and GOST 27006-86 Concretes. Rules for mix proportioning, taking into account the requirements of GOST 32803-2014 Self-stressing concrete. General specifications.
The following features were taken into account when determining the compositions of self-compacting concrete mixtures:
- increased content of cement paste;
- low water/cement ratio;
- lower content of coarse aggregate;
- increased content of superplasticizer.

3. Results and discussion

Compositions and properties of the developed concrete mixtures are presented in Tab. 1.

Tab.1:
Compositions and properties of concrete mixtures

Composition No.	Material consumption, kg/m^3						Concrete mixture properties		
	Cement	Embelit	Sand	Crushed stone	Water	Sika ViscoCrete-5-600 SP	Concrete consistency, kg/m^3	Cone flow diameter, cm	Time before flow reaches 50 cm, sec.
1	532	80	688	923	165	8.51	2388	60	7
2	532	80	682	916	170	7.98	2380	62	5
3	510	102	692	929	158	8.16	2391	59	9
4	510	102	687	922	163	7.65	2384	60	8

In terms of the standard cone flow diameter the obtained self-compacting concrete mixtures refer to class SF1 (flow = 55–65 cm). The use of self-compacting concrete mixtures for concrete filled steel tube columns allows to ensure high-quality concrete

mix placement and compaction throughout the column height with lower energy costs and to prevent any technological defects.
Properties of concretes prepared using the developed concrete mixtures are presented in Tab. 2. The compressive strength of the concrete was determined by using 100×100×100 mm specimen cubes in accordance with GOST 10180-2012 Concretes. Methods for strength determination using reference specimens. Concrete self-stressing was determined based on the value of expansion deformation of 100×100×400 mm prismoidal specimens under the conditions of elastic deformation constraint created by dynamometric conductors, in accordance with GOST 32803-2014.

Tab. 2:
Concrete properties

Composition No.	Concrete density, kg/m^3	Compressive strength, MPa, at the age of (normal curing)			Concrete self-stressing, MPa, at 28 days	Concrete self-stressing grade
		7 days	28 days	120 days		
1	2495	68.03	86.64	96.91	0.89	Sp0.8
2	2492	64.12	81.59	89.14	0.81	Sp0.8
3	2501	69.71	88.73	99.98	2.12	Sp2
4	2488	65.04	82.89	90.76	2.01	Sp2

Note. The compressive strength of the cubes is re-evaluated for specimens with 150 mm cube edge

Data presented in Tab. 2 show that high-strength self-stressing concretes of C70 strength grade were obtained using the developed compositions. It should be noted that the significant increase of compressive concrete strength (9-12%) at the age of 28 to 120 days (fig. 1) takes place, which is probably associated with the processes of proceeding cement hydration and concrete structure compaction.

Fig. 1: Compressive strength of concrete

In terms of self-stressing, the obtained concrete grades are Sp0.8÷Sp2. Varying the amount of Embelit modifier in concrete composition regulates the value of expansion deformation, which makes it possible to obtain the self-stressing concrete with different self-stressing energy.

The self-stressing of concrete results in excessive pressure on the internal surface of the tubular steel shell. Besides, when a concrete filled steel tube column has a reinforcing cage the self-stressing concrete enables to create pre-stressing of spiral reinforcement located at a certain distance from the pre-stressed tubular shell inwards the concrete body, sufficient to ensure the required fire resistance of the element. The high-strength longitudinal reinforcement is also pre-stressed due to the self-stressing of concrete, which allows increasing the load-bearing capacity of flexible elements.

Laboratory samples of concrete filled steel tube columns were prepared to determine the strength of contact between the concrete core and the steel shell. The sample length was 1000 mm, the tube diameter was 159 mm and the tube wall thickness was 5 mm. The contact strength determined by adhesion and friction was evaluated depending on the rupture load observed when the concrete core shifted in relation to the steel shell. The technique described in the article [5] was applied for this purpose.

A laser-type triangulating position sensor with integrated microprocessor control system was used during the test to observe the beginning of concrete core shifting in relation to the steel shell. The measuring accuracy of the sensor was 0.1% and the sampling frequency was 100 Hz.

The values of rupture loads observed with concrete core shear are presented in fig. 2.

Fig. 2: Rupture loads observed when the concrete core shifted in relation to the steel shell

Data presented in fig. 2 show that the rupture loads observed with the concrete core shear increased depending on the value of concrete self-stressing. Moreover, the self-stressing concretes of compositions 3 and 4 (the value of self-stressing > 1.0 MPa) not only compensate for concrete core shrinking deformations but also ensure the increase in the contact strength between the concrete and the tube due to the growth of adhesion forces and frictional forces between them.

4. Conclusion

The obtained self-compacting self-stressing high-strength concretes enable to increase the load-bearing capacity of concrete filled steel tube columns as a result of providing the strong contact between the concrete core and the steel shell and to improve the performance characteristics of the structures.

Literature

[1] Nishiyama I., Morino S., Sakino K., Nakahara H. 2002: Summary of Research on Concrete-Filled Structural Steel Tube Column System Carried Out Under The US-JAPAN Cooperative Research Program on Composite and Hybrid Structures. Japan. 176 p.
[2] Krishan A.L., Krishan M.A., Sabirov R.R. Prospects for the use of concrete filled steel tube columns at Russian construction sites // Bulletin of Nosov Magnitogorsk State Technical University, 2014. № 1 (45). P. 137-140.
[3] Michel J. Gebman, Scott A. Ashford, Jose I. Restrepo. Axial Force Transfer Mechanisms within Cast-in-Steel-Shell Piles / Final Report Submitted to the California Department of Transportation Under Contract No. 59A0337 // Department of Structural Engineering University of California, San Diego La Jolla, California, 2006. 331 p.

[4] Tomii M., Yoshimura K., Morishita Y. A Method of Improving Bond Strength Between Steel Tube and Concrete Core Cast in Circular Steel Tubular Columns // Transactions of the Japan Concrete Institute, 1980.V. 2. P. 319–326.
[5] Krishan A.L., Rimshin V.I., Sagadatov A.I. Contact strength of the concrete core and the steel shell of compressed concrete filled steel tube elements // Bulletin of Building Technology, 2016. № 6. P.13-21.
[6] Kardumyan G.S., Kaprielov S.S. The new organomineral modifier of the «MB» series – Embalite for the production of high-quality concretes // Construction Materials, 2005. № 8. P.12-15.
[7] Kaprielov S.S., Sheynfeld A.V., Kardumyan G.S., Dondukov V.G. Modified high-strength fine-grained concretes with improved deformation characteristics // Concrete and reinforced concrete, 2006. № 2. P. 2-6.

Autors:

candidate of technical Sciences skyjanny@mail.ru
Troshkina Evgeniya.
Nosov Magnitogorsk State Technical University
38, Lenin Avenue, Magnitogorsk, Russia, 455000

Susanne Palecki, Jens Wartmann, Angelika Heinzel, Patrick Hemming, Matthias Gay

Entwicklung eines temperaturbeständigen ultrahochfesten Betons für den Einsatz als Presswerkzeug im Maschinenbau

Einleitung

Ultrahochfester Beton (UHPC) wird mittlerweile nicht mehr nur im klassischen Baubereich verwendet, sondern auch zunehmend im Maschinenbausektor für spezielle Anwendungen eingesetzt. Praktische Beispiele zeigen, dass die hervorragenden Eigenschaften von UHPC hier genutzt werden können, um Maschinenbauteile oder massive Maschinenbetten mit hohem Verschleißwiderstand, guten Dämpfungseigenschaften und entsprechenden Anforderungen an Planheit und Genauigkeit herzustellen. Im Rahmen eines neuen Forschungsvorhabens soll als Teil eines Presswerkzeuges eine ultrahochfeste Betonrezeptur entwickelt werden, die es ermöglicht mittels induktiver Erwärmung Graphitpulver zu schmelzen und unter Druck in Form zu pressen. Für die gestellten Anforderungen muss dieser Beton neben einer hohen Festigkeit sowohl bis 300°C temperaturbeständig als auch schwindarm und selbstverdichtend sein. In diesem Beitrag werden erste Ergebnisse von ultrahochfestem Beton mit unterschiedlicher Zusammensetzung und dem Verhalten bei höheren Temperaturen vorgestellt.

1. Grundlagen

Für high-tech Betone wie UHPC eröffnen sich zunehmend auch neue Anwendungsmöglichkeiten und Einsatzgebiete wie z.B. im Maschinenbaubereich [1]. Neben der Herstellung von Maschinenbauteilen oder Maschinenbetten kann UHPC auch für Werkzeuge wie z.B. Pressenstempel eingesetzt werden. Für die Herstellung von sogenannten Bipolarplatten (BPP), wie sie bei Brennstoffzellensystemen für die Verteilung der Gasströme notwendig sind, werden für das Verpressen des Graphitkompositmaterials üblicherweise Pressenwerkzeuge aus Stahl verwendet. Das Compoundmaterial wird zuerst pulverförmig vermahlen und dann bei Temperaturen zwischen 160°C und 300°C in entsprechenden Formen heißverpresst. Dabei stellt die präzise Anfertigung dieser Bipolarplatten bislang immer noch eine große technische Herausforderung dar. Um bestehende Nachteile, wie lange Aufheizzeiten und geringe Maßgenauigkeit herkömmlicher Stahlwerkzeuge zu reduzieren, wird in einem laufendenden Forschungsvorhaben ein neuartiges isostatisches Heißpressverfahren mit einem Pressenstempel aus UHPC mit integrierter Induktionsspule entwickelt. Mit diesem Verfahren soll es möglich sein erstmalig BPP innerhalb weniger Sekunden detailgetreu ohne Nachbearbeitung herzustellen. Dies bedeutet aber, dass spezielle Anforderungen an die eingesetzte UHPC Rezeptur gestellt werden. So muss diese neben Festigkeiten von 180-200 MPa auch bis 300°C temperaturbeständig, schwindarm, sowie ausreichend fließfähig und frei von oberflächennahen Poren und Fehlstellen sein. Gerade aber im Temperaturbereich zwischen 300° und 400°C kann es je nach Zusammensetzung zu gravierenden Einbußen bei der

Festigkeitsentwicklung kommen. Versuche haben gezeigt, dass mit zunehmender Temperatur die Spannungs-Dehnungslinien „weicher“ werden [2]. Erst bei Temperaturen über 500°C ist eindeutig belegt, dass die Druckfestigkeit gravierend abnimmt. Unterhalb dieses Temperaturbereichs fehlen noch zuverlässige Daten, die einen Trend ableiten lassen. So wird in der Literatur sowohl von einer bis 100°C zu verzeichnenden abnehmenden Festigkeitsentwicklung gesprochen, als auch von wieder ansteigenden Werten im Bereich zwischen 200° und 300°C berichtet. Ist Beton höheren Temperaturen ausgesetzt, kommt es je nach Zusammensetzung und Umgebungsbedingungen zu unterschiedlichen Schadensauslösern. Dabei spielen sowohl thermo-hydraulische als auch thermo-mechanische sowie mineralische Effekte eine Rolle. Bei höheren Temperaturen verdampft zuerst das freie und physikalisch gebundene Wasser innerhalb der Schichten, die der Beaufschlagung direkt ausgesetzt sind. Auch Teile des gebundenen Wassers desorbieren ab einer Temperatur von 105°C innerhalb des Gelporenbereichs [4]. Der dadurch entstehende Wasserdampf wird einerseits zur Beanspruchungsseite hin ausgetragen zum anderen ins Innere des Betons geleitet, wo er aufgrund niedrigerer Temperaturen kondensiert. Dies führt zu einer Umverteilung des Wassers und zu einer Erhöhung des Feuchtegehalts innerhalb des Porengefüges, was die Dampfdurchlässigkeit in diesem Abschnitt wiederrum reduziert. Insofern nimmt in den umliegenden Bereichen der Wasserdampfdruck signifikant zu und führt je nach Betonzugfestigkeit zu explosionsartigen Abplatzungen [6]. Bei UHPC läuft dieser Prozess aufgrund der Dichtigkeit des Betongefüges beschleunigt und mit einer entsprechenden Gradientenausbildung ab. Art und Umfang der Abplatzungen werden neben der Dichtigkeit und Druckfestigkeit des Betons auch vom Feuchtegehalt, der Angriffsgeschwindigkeit, der Probekörpergeometrie sowie der statischen Belastung beeinflusst [5],[7]. Die durch die höheren Temperaturen bedingte Zersetzung der Hydratphasen führen außerdem zu einer Veränderungen der Betonstruktur. Zwischen 100° und 300°C kommt es zum Gelabbau und zur Dehydratisierung der CSH-Phasen, wodurch die Festigkeit sinkt, während die verdampfbare Wassermenge weiter zunimmt. Phasenumwandlungen und Neubildung treten auf, wie z.B. die Bildung von Tobermorit, das zwischen Temperaturen von 90° und 150°C gebildet wird sowie Thaumasit oder Xonotlit, die sich ab 250°C nachweisen lassen [8].

Um den Abfluss des Porenwassers sicherzustellen und Abplatzungen zu verhindern oder zumindest zu reduzieren, werden häufig Polypropylenfasern (PP) eingesetzt. Auch der Einsatz von Nanosilika hat sich in Untersuchungen an brandbelasteten UHPC Proben bewährt, da es dadurch beim Freiwerden von Wasser zu einer nachträglichen Bildung von C-S-H-Phasen kommen kann [3]. Durch das Schmelzen der PP-Fasern ab einer Temperatur von 160°C entstehen Mikrokanäle im Gefüge über die der Wasserdampf abgeleitet werden kann.

2. Untersuchungen

2.1 Prüfprogramm

Auf der Basis bisheriger Erfahrungen wurden UHPC Rezepturen mit und ohne Polypropylen Fasern (PP) ausgewählt und über die Zugabe verschiedener Fließmittel eine fließfähige Konsistenz eingestellt. Schwindreduzierer sowie Entschäumer sollten neben den Hauptbestandteilen zur Verbesserung der Eigenschaften führen. Es wurde eine Zielfestigkeit von 200 MPa angestrebt. Zur Erreichung dieser wurden Wärmebehandlungsmaßnahmen im Anschluss an das Ausschalen durchgeführt (90°, 180°C, 250°C). Nach 28 d wurden einige Probekörper einer Temperaturbelastung von 300°C ausgesetzt und die Einflüsse auf die Gefügestruktur sowie auf die Festigkeit untersucht. Für die Versuche der induktiven Erwärmung des graphitischen Materials wurden Betonquader mit Induktionsspule hergestellt und mit einer Generatorleistung von 3kW unterschiedlich lang belastet. Die Änderung der Druckfestigkeit über die Zeit, Variationen der Wärmebehandlung sowie Schwindversuche an Betonen mit und ohne Schwindreduzierer wurden in Zusammenarbeit mit der MC Bauchemie durchgeführt.

2.2 Mischungszusammensetzungen

Die Zusammensetzungen orientierten sich zunächst an der Feinkornmischung M2Q, die in dem DFG Schwerpunktprogramm 1182 verwendet wurde, aber auch an Rezepturen, die sich in der Vergangenheit u.a. bei der Herstellung von UHPC Betonmöbeln als geeignet erwiesen haben.

Tabelle 1: Mischungszusammensetzungen

	w/b	Wasser	Zement	Mikrosilika Fume SX		HÜS Mehl HSM 4500	HÜS Mehl HSM 6500	Quarz-mehl W12	FM PF 3100	Def 21 *	SRA 01 **	PP Fasern	Quarz-sand H33
	-	kg/m³	kg/m³	kg/m³	% v. Z.	kg/m³	kg/m³	kg/m³	% v.Z.	kg/m³	kg/m³	kg/m³	kg/m³
UHPC_0	0,19	166	832	135	16,3	-	-	207	3,78%[1]	-	-	-	1011,3
UHPC_1	0,20	185	600	102	17	240	-	207	5,6%	2,4	2,5	-	1038,5[2]
UHPC_2	0,20	185	600	102	17	240	-	207	5,0%	8,1	8,1	-	1038,5
UHPC_3	0,20	185	600	102	17	-	240	207	5,0%	-	8,1	-	1038,5
UHPC_F4	0,20	185	600	102	17	-	240	207	5,5%	8,1	8,1	2,3	1036
UHPC_F5	0,20	185	600	102	17	-	240	207	5,5%	8,1	8,1	4,2	1040

[1] FM Glenium 51 * Entschäumer
[2] Quarzsand Typ F35 **Schwindreduzierer

Lediglich die Fließmittel/ Zement Kombination sowie die weiteren Zusatzmittel wurden variiert (MC) und durch Vorversuche mittels Mörtelmischer hinsichtlich Auswahl und Dosierung überprüft. Neben der Verwendung von Quarzmehl des Typs W12 wurde Hüttensandmehl bei gleichzeitiger Reduzierung der Zementmenge zur Steigerung der Festigkeit eingesetzt. Es wurden dabei Mehle mit unterschiedlichem Blaine Wert ausgewählt. Einigen Mischungen wurden Fasern mit einer Länge von 6 mm und einem Durchmesser von 18 μm zugegeben, um die Temperaturbeständigkeit zu erhöhen. Es

wurde ein CEM I 52,5 R der Firma Wittekind verwendet. Die Mischungen wurden in Essen am Lehrstuhl für Materialwissenschaft mit einem Eirich Intensivmischer hergestellt.

Fließfähigkeit und Konsistenz der Mischungen erwiesen sich als sehr gut. Das Ausbreitmaß betrug ohne Schlagen im Mittel 70 cm. Lediglich die Hautbildung im Verlauf der Befüllung der Proben stellte sich als problematisch heraus, da dadurch der Luftporengehalt im Frischbeton nicht ausreichend reduziert werden konnte (Ø 4,2 Vol.-%). Neben Würfeln und Prismen (4x4x16 cm^3) für die Bestimmung der Druck- und Biegezugfestigkeit sowie für den Aufbau erster Versuchswerkzeuge (10x10x10 cm^3), wurden auch Betonquader mit Induktionsspulen hergestellt, um die induktive Erwärmung an Graphitplatten zu testen. Diese wurden innerhalb einer angefertigten Holzschalung (10x10x20 cm^3) stehend betoniert. Hier konnte nach dem Schleifen der Proben durch den hohen Luftporengehalt eine Ansammlung von Poren im oberen Drittel festgestellt werden. Dies war bei den kleineren Proben nicht der Fall. Hier zeigten sich durchweg eine poren- und rissfreie Oberfläche sowie ein guter Verbund zwischen Induktionsspule und Betonmatrix (Abb. 1).

1cm
Abstand
zur Kavität

Abb. 1: Würfel der Serie UHPC_2 mit Induktionsspule

2.3 Einfluss verschiedener Wärmebehandlungsregime auf die Festigkeitsentwicklung

Als Wärmebehandlungsmaßnahmen wurden verschiedene Variationen an den Mischungen M2Q (UHPC_0) sowie an den weiteren in Tabelle 1 angegebenen mix designs durchgeführt. Die Proben wurden dazu in Aluminiumfolie verpackt und mit einer Aufheizrate von 10 K/h bzw. 20 K/h hochgefahren. Nach langsamer Abkühlung der Proben über 7 h wurden diese zwischen 7d und 21d im Wasserbad bei 20°C gelagert.

Anhand der Druckfestigkeitsergebnisse lässt sich erkennen, dass bei Erhöhung der Maximaltemperatur der Wärmebehandlung von 90° auf 180°C eine Steigerung der Werte um bis zu 30% sowie erwartungsgemäß eine signifikante Beschleunigung der Hydratation erreicht werden kann. Dies ist u.a. auf die Bildung von Tobermorit zurückzuführen, was sich durch Rasterelektronenaufnahmen bestätigen ließ. Es ist bekannt, dass ab 250°C Phasen wie Thaumasit entstehen, die zu Gefügestörungen führen und mit Festigkeitsverlusten verbunden sein können [8]. Letzteres zeigte sich bei den Festigkeitsuntersuchungen allerdings nicht. Eine nach 28 Tagen stattfindende langsame Belastung bis 300°C (20 K/h) führte hingegen zu einer zusätzlichen Steigerung der Festigkeit von nahezu 40% bezogen auf die 28d Werte (Standardwärmebehandlung 2d bei 90°C). Die Proben wurden dabei im noch heißen Zustand abgedrückt. Abplatzungen konnten zuvor bei keinem der Probekörper beobachtet werden (Mischungen UHPC_1-3). Proben die zusätzliche bei 300°C in den

Ofen gelegt wurden und damit eine schockartige Belastung erfuhren, versagten hingegen explosionsartig nach ca. 50 Minuten Belastungsdauer.

Abb. 2: 28d Druckfestigkeit der ersten Serien mit Variation der Wärmebehandlung. Messungen an 10x10x10cm³ Würfeln (links) sowie Druckfestigkeitsentwicklung der Serie UHPC_3 ohne Fasern mit unterschiedlicher Wärmebehandlung zu verschiedenen Zeitpunkten (rechts).

Die Zugabe von Hüttensandmehl mit einem Blaine Wert von 6.500 cm²/g führte bei der Mischung 3 bis auf die 180°C belasteten Proben zu geringfügig höheren Festigkeiten. Durch die Zugabe von PP Fasern konnten die Biegezugwerte von im Mittel 12 N/mm² (Wärmebehandlung 90°C) auf 22 N/mm² gesteigert werden. Die Biegezugwerte aus der 180°C Lagerung sowie Druckfestigkeiten der 300°C belasteten faserhaltigen Mischungen stehen noch aus.

2.4 Gefügeanalyse

Bei der Analyse der Gefügestruktur mittels Quecksilberdruckporosimetrie konnte in allen Fällen eine wie erwartet dichte Porenstruktur festgestellt werden, bei der überhaupt nur noch sehr wenig Quecksilber in die Proben eindringt. Dies ist in Verbindung mit einer Wärmebehandlung noch stärker der Fall, da sich mit zunehmender Temperatur das C/S Verhältnis der C-S-H-Phasen ändert, was eine dichtere Gelstruktur zur Folge hat. Bei 90°C Maximaltemperatur der Nachbehandlung liegt das geringste spezifische Porenvolumen vor.

Abb. 3: Porengrößenverteilungen der Mischungen UHPC_3 (links) sowie der Mischung UHPC_F4 bzw. F5 mit Fasern und unterschiedlicher Wärmebehandlung (rechts).

Darüber kommt es durch das Verdampfen des freien und phys. gebundenen Wassers sowie des Hydratwassers zu Spannungen im Gefüge, infolge dessen Mikrorisse sowie

eine Aufweitung der Gelporenstruktur eintritt, wie es in Abbildung 3 insbesondere bei den 300°C belasteten Proben zu sehen ist. Diese weisen eine deutliche Zunahme des Porenvolumens auf. Die Proben wurden aus dem Kern der zuvor abgedrückten Druckfestigkeitswürfel im Alter von 28d entnommen. Durch die infolge Wärmebehandlung entstehenden Mikrokanäle im Gefüge der faserhaltigen UHPC Mischungen ist bei der Bestimmung der Porenverteilung in dem vorhandenen Messbereich ein weiterer Peak im Mesokapillarporenbereich bei 3,5 µm zu beobachten. Dieser taucht auch bei den 90°C wärmebehandelten Proben auf. Im Gegensatz dazu zeigt die gleiche Mischung ohne Temperaturbelastung dies nicht, dafür aber eine Verschiebung des Porenmaximums im Bereich der Mesogelporen.

Abb. 4: Aufnahmen mittels Konfokalmikroskop an geschliffenen Proben der Serie UHPC_3 im Alter von 28 Tagen. Die Betone waren einer 2 tägigen Wärmebehandlung bei 90°C (links) bzw. 180°C (rechts) ausgesetzt.

Die durch die höhere Wärmebehandlungstemperatur entstehenden Risse im System spiegeln sich bei den Untersuchungen der Oberfläche mittels Konfokalmikroskop wieder (Abb.4). Es liegt bei der 180°C behandelten Probe ein zusammenhängendes Risssystem vor, das sich über den gesamten Probekörper (Betonquader 12x12x20 cm^3) erstreckt. Die Rissbreite betrug im Mittel 60 µm. Dass dies einen Einfluss auf andere Betoneigenschaften wie z.B. der Feuchteaufnahme hat, ist beispielhaft anhand der Mischung M2Q (UHPC_0) in Abbildung 5 dargestellt. Letzteres ist im Hinblick auf andere Anwendungsbereiche von Bedeutung, da sich dadurch Eigenschaften wie z.B. der Frost- und Frost-Tausalz- oder Säurewiderstand ändern [8].

Abb. 5: Feuchteaufnahme der Serie M2Q (=UHPC_0) bei verschiedener Wärmebehandlung während des kapillaren Saugens bzw. CDF-Prüfung (74 FTW (34d)) [8].

2.5 Versuche bei höheren Temperaturen

Es wurden sowohl Versuche im Wärmeschrank als auch mittels induktiver Erwärmung an einem Betonprobekörper in Verbindung mit graphithaltigen Platten durchgeführt, die die spätere Belastung in Ansätzen simulieren sollte. Dabei wurde bei einer Generatorleistung von 3 kW und über einen Zeitraum zwischen 5 und 10 Minuten ein Temperaturfeld innerhalb der Graphitplatte erzeugt. Durch die leider inhomogene Erwärmung des Plattenmaterials wurde an der Oberfläche des Betonquaders ein starker Temperaturgradient generiert. Zudem stellte sich aufgrund der Spulenauslegung das Magnetfeld nicht unmittelbar über der Spule ein, sondern am oberen Rand des Probekörpers in dessen Bereich sich ein erhöhter Gehalt an Luftproben feststellen ließ. Abbildung 6 zeigt den Versuchsaufbau und ein gemessenes Temperaturfeld mit einem Temperaturunterschied innerhalb der Platte von fast 200 K. Die Abmessungen der Platte betrugen 13,7 x 6,2 cm. Die Oberfläche des Betons wies außerhalb der Platte eine Temperatur von 40°C auf.

Wärmebildkamera
Compound
a)

b)

Abb. 6: a) Versuchsaufbau zur Simulation der Temperaturbelastung infolge induktiver Erwärmung von graphithaltigen Pulvern. Betonquader (UHPC_1) mit integrierter Induktionsspule. b) Wärmebild des Betonquaders mit T_{max}=316°C und 340s Beaufschlagungsdauer.

Durch die stark unterschiedliche thermische Beaufschlagung konnten nach Beendigung des Versuchs im Bereich der aufliegenden Platte Risse im Betongefüge festgestellt werden, die unter dem Konfokalmikroskop eine Rissbreite von durchschnittlich 15 µm aufwiesen. Es zeigte sich, dass es sich dabei um oberflächennahe zusammenhängende Risse handelte, die entlang der Luftporen verliefen und im Gegensatz zu den 180°C wärmebehandelten Proben über eine geringere Rissbreite sowie Risstiefe verfügten. Hier stellte der höhere Luftporengehalt im oberen Drittel der Probe und die darin befindliche Luft eine Schwachstelle im System dar.

Abb. 7: Aufnahmen mittels Konfokalmikroskop eines Betonquaders mit integrierter Induktionsspule nach erfolgter Temperaturbelastung mit inhomogener T.-Verteilung (T_{max}= 316°C). Die Rissbreite betrug im Mittel 15 µm (rechts).

3. Zusammenfassung

In dem laufenden Projekt wurden basierend auf bisherigen Erfahrungen UHPC Mischungen mit variierender Zusammensetzung hergestellt und hinsichtlich ihrer Eignung für die geplante Anwendung untersucht. Die Kombination aus Hüttensand-,

Quarzmehl und Silikastaub führte zu einer ausreichend fließfähigen Konsistenz sowie zu einer Steigerung der Festigkeit. Bei Temperaturbelastungen oberhalb von 90°C konnte ein Zuwachs der Druckfestigkeit von bis zu 40% bezogen auf die Standardbehandlung beobachtet werden. Eine Temperaturbelastung von 300°C zeigte bei langsamer Aufheizrate (20 K/h) auch bei nichtfaserhaltigen Mischungen keine Abplatzungen. Allerdings wiesen die oberhalb von 90°C behandelten Proben durch Phasenumwandlungen und temperaturinduzierte Spannungen Gefügedefekte auf, welche zwar keine Auswirkungen auf die Festigkeit ausübten, aber die Herstellung einwandfreier Graphitplatten beeinträchtigen sowie Transportprozesse begünstigen würden. Insofern ist die Zugabe von PP-Fasern hier notwendig, um die Rissneigung bei höheren Temperaturen zu reduzieren. Auch eine Anpassung der Wärmebehandlung bei derartigen Temperaturen erscheint sinnvoll, um die geforderten Festigkeitswerte trotzdem zu erreichen (z.B. in feuchter Umgebung). Die untersuchten Fasermischungen scheinen zum jetzigen Zeitpunkt ansonsten geeignet zu sein, die Anforderungen hinsichtlich Fließfähigkeit, Abformbarkeit sowie Temperaturbe-ständigkeit zu erfüllen. Weitere Versuche mit induktiver Erwärmung stehen noch aus. Eine zyklische Belastung bei einer Temperatur von 300°C mit anschließender Druckbeanspruchung unterhalb der Bruchlast ist derzeit Gegenstand laufender Arbeiten. Neben der Anpassung der Induktionsspule bzw. der Ausrichtung des Magnetfeldes sind erste Pressversuche an Probewerkzeugen unter isostatischen Bedingungen geplant (Abb. 8).

Pressenstempel mit Bolzen
Pressenboden mit Einfüllmulde und Induktor
Induktions-spule

Abb. 8: Versuchswerkzeug aus UHPC für den Heißpressprozess

Danksagung
Das Projekt „Induktives Heißpressen von elektrisch leitfähigen Compound-Werkstoffen für die Energiewende - UltraPress“ (03VNE1022E) wird dankenswerterweise im Rahmen des Förderprogramms KMU-NetC vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMWF) finanziert. An dem Projekt sind 8 Partner (ZBT, IKFF Stuttgart, Boyke Technology, Eisenhuth, Giggel Vorrichtungsbau, IZM Polycast, IKAM, MC-Bauchemie) beteiligt. Die Autoren danken außerdem den Labormitarbeitern des Lehrstuhls für Materialwissenschaft der Universität Duisburg-Essen für die Unterstützung bei den Betonagen der Mischungen.

4. Literatur

[1] Sargmeister, B., Deuse, T.: Anwendungen von UHPC auf Basis eines Spezialbindemittels in Bautechnik und Maschinenbau, BWI-BetonWerk International - 1, 2012

[2] Hosser, D., Siemon, M., Kampmeier, B., Hollmann, D., Kruse, D. Deppe, B: Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Ermittlung und Optimierung des Brandverhaltens von ultra-hochfestem Beton (UHPC), Nachhaltiges Bauen mit Ultrahochfestem Beton - Ergebnisse des SPP 1182, kassel university press, ISBN: 978-3-86219-480-3, 2014

[3] Schneider, U., Diederichs, U., Horvath, J.: Verhalten von Ultrahochfesten Betonen (UHPC) unter Brandbeanspruchung, Beton- und Stahlbetonbau 98, 2003, Heft 7

[4] Atlassi, E. H.: A quantitative thermogravimetric study on the nonevaporable water in mature silica fume concrete, Department of Building Materials Chalmers University of Technology, Diss., 1993

[5] Kodur, V. K. R.: Studies on the fire resistance of high-strength concrete at the national research council of Canada, International Workshop on Fire Performance of High-Strength Concrete Bd. NIST Special Publication 919. Gautgersburg, MD, February 13-14 1997, S. 75–86

[6] Nischer, P.; Wagner, O.: Beton erhöhter Brandbeständigkeit mit Polypropylenfasern, Nachweise im Frisch- und Festbeton. In: Beton- und Stahlbetonbau 100 (2005), Nr. 7, S. 599–604 7.1

[7] Ma, Jianxin: Faserfreier ultrahochfester Beton: Entwicklung und Materialeigenschaften, Dissertation TU Leipzig, 2013

[8] Palecki*, S.,* Bevanda*,* I.: Veränderter Frost-Tausalzwiderstand von UHPC bei bestehender Vorschädigung, Internationale Baustofftagung 17. *ibausil*, 2009

Ansprechpartner:

Dr. Susanne Palecki
Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH
Carl-Benz-Str.201 47057 Duisburg
s.palecki@zbt-duisburg.de

Dr. Matthias Gay
MC-Bauchemie KG&Co
Am Kruppwald 1-8 46238 Bottrop
matthias.gay@mc-bauchemie.de

T.M. Petrova, A.V. Poletaev, E.Yu. Chistyakov

The Result Analysis of Complex Investigation of Slag-Alkaline Concrete Structures after Long-Term Operation

The largest part of high-strength concrete in the 21st century has been used in transport construction. And it is the railway track structures that are subject to the most unfavorable operational conditions and hazards: significant dead and live loads, moisturizing and drying, freezing and defrosting, heating and cooling, loss current effects, aggressive environment of organic and petroleum origin, impact loads, etc.

Studies of durability of concrete railway sleepers and especially switch sleepers allow predicting behaviour of other slag-alkaline concrete structures kept in a more favourable environment.

The paper presents the analysis that has been carried out by specialists of the Building Materials and Technologies Department in the field of high-strength slag-alkaline concretes from 1988 till 2018. It includes the monitoring of changes in the composition and properties of slag concrete structures after their long-term operation on functioning railway mainline.

Materials and methods of research

To produce the slag-alkaline concrete, the granulated blast furnace slag (M_0=1.04) and the liquid glass with silica ratio of 1.5 (1.5) were used. After a long laboratory investigations, the research officers of the Building Materials and Technologies Department and the Railway Track Department St. Petersburg State Transport University in 1988, the crossing sleepers were constructed and laid beneath the switches of the test structure on the functioning railway line (Figure 1).

Figure 1 – Railway track section laid on slag-alkaline concrete sleepers (2017)

The choice of this type of structure was justified by the fact that crossing sleepers operate in more rough conditions than the sleepers do in on the route, whereby they have a variable length which reaches 5 metres. Just like the sleepers, they have to be highly strong and durable when impacted by train dynamic loads, be able to resiliently withstand it and transmit it onto the ballast layer, be durable in conditions of constant freezing and defrosting, moisturising and drying, aggressive environment of organic and petroleum origin, they also have to secure insulation of rail lines on sections with automatic block systems, and yet they are exposed to greater dynamic impacts and operate in harder environment. The lifespan of the switch sleepers may be 1.5−2 times shorter than that of the sleepers.

In this work, the results of the evaluation of corrosion resistance of prestressed armature as an answer to frequently raised issue of its durability under long operation have been given.

During the research, the samples drilled out of structures after 30 years of operation have been tested.

Results

The corrosion of armature in reinforced concrete structures is one of the reasons for their destruction. Long-lasting durability of steel in concrete depends upon a number of factors, among which the structure and the composition, thickness of the protective layer, climate conditions, etc. are the most significant ones. The metal corrosion process in most cases is an electric and chemical mechanism. Due to electro-mechanical heterogeneity of the surface of metal, there emerge micro-galvanic elements when contact with electrolyte takes place. In anode areas, the dissolution of metal in the sequence Me →Men++ne (anodic oxidation) takes place, and atom ionisation occurs, which converts to solution in the form of hydrated anions. The newly forming electrons, remaining in metal crystal lattice, move to cathode areas of its surface. The electric circuit is closed through the electrolyte solution. Apart from anode and cathode reactions, which are basic ones, the corrosion speed is significantly influenced by secondary reactions, which lead to emergence of the corrosion products. If the corrosion products are easily soluble, they may be carried away from the place of their emergence. On the contrary, the poorly soluble ones, which are, as a rule, steel corrosion products, are deposited on its surface resulting in an increasing layer of rust, which consists of iron oxides and hydroxides. As a rule, these reactions run in parallel.

To evaluate the possibility of the corrosion process, as a rule, the Pourbaix diagrams “the pH diagram” are applied. The data of different authors concerning pH values, at which armature of steel is in passive state, differ drastically and vary within pH 9 and pH 12. In air-dry conditions, steel embedded in carbonised concrete does not corrode even at pH of less than 9 [1].

Due to the nature of slag-alkaline cements, their initial pH is higher than that of Portland cement, which imparts sufficient passivity to the armature. The issue of durability of armature in slag-alkaline concretes at increased concentration of ionic corrosion activators can be considered separately. This case is relevant for concretes,

in which the alkaline component was the alkaline wastes, the application of which requires additional checking [2-6].

Thus, on the one side, a slower, 2−2.5 times, corrosion process in the slag-alkaline concrete compared to Portland cement, is possible, being an indicator of a passive state of the armature. On the other one, in a number of cases the steel is more active in slag-alkaline concrete.

The initial content of alkaline oxides in the liquid state of the slag-alkaline concrete is quite significant for passivation of steel armature. However, their content changes gradually with the time and they turn into poorly soluble compounds, forming zeolite-like analogues of the Earth’s crust and ensuring a long increase of durability [2, 6]. If viewed from the point of structure formation, this process is regarded as positive, yet from the point of view of concrete’s retaining its binding effect to the steel armature, this may be deemed dangerous.

The researches that we have carried out let us evaluate dynamics of combining alkali in the slag-alkaline concrete from 1988 to 2018 (Table 1).

Table 1 – Change of quantity of the combined alkali in the slag-alkaline concrete

Age of samples	Combined alkali in %	
	Moisture and heat exposure	Normal hardening
1 day	48	40
28 days	52	48
1 year	63	63
5 years	65	64
10 years	66	66
30 years	78	79

The analysis of the Table shows that the basic number of free alkali turns into poorly soluble compounds within the first year. In the period of time that followed, a gradual increase of binding the alkaline component up to 30 years.

The evaluation of corrosion behaviour of prestressed armature in reinforced concrete railway beams and sleepers which have been operated in rough conditions for 30 years, is of high practical and scientific significance.

During visual examination of beams, withdrawn from the track after many years of operation, no visible traces of corrosion have been detected.

Further analysis has been carried out at core samples drilled out of these constructions in the most characteristic points.

It is known that one of the main features of long durability of armature in the concrete is formation of protective layer on its surface, with the thickness, according to some authors, from 0.002 to 0.010 micrometres, and, to other authors, the passivity of steel in alkaline medium is ensured by a layer with the thickness to 0.005 micrometres, in case there are no calcium ferrite

During the researches, an element-by-element analysis of the armature surface after 10 years in the track structure has been conducted [7].

Table 2 – The element-by-element analysis of the layer which ensures passivation of the armature after 10 years of operation

Element	Passivation layer		Next layer of concrete	
	Content in %	Atomic in %	Content in %	Atomic in %
Na	14,609	27,844	11,909	16,317
Mg	0,000	0,000	2,562	3,320
Al	0,569	0,925	5,497	6,418
Si	4,048	6,314	35,930	40,291
S	0,068	0,093	0,617	0,606
K	0,045	0,051	0,590	0,475
Ca	4,817	5,267	37,632	29,575
Ti	0,000	0,000	0,427	0,281
Mn	0,261	0,208	0,040	0,023
Fe	75,583	59,299	4,777	2,694
Total	100,001	100,000	99,981	100,000

It has been pointed out that in the formation of the passivation layer of the slag-alkaline concrete not only Calcium and Silicium are involved, but also Natrium, with its quantity in the subsequent layer of concrete at a distance from armature decreasing and making respectively: 11.909% − 16.317%, with Fe decreasing to 4,777-2,694%. The X-ray diffraction analysis has confirmed that in the layer adjacent to the armature, there is no minerals which are the corrosion products.

The Table 3 and the Figure 2 show the results of the evaluation of element-by-element composition of the slag-alkaline concrete at a distance to the armature after the structures' operation on the track.

The Table 3 – The element-by-element composition of the slag-alkaline stone (камень) after 30 years operation of the structures

Element	Content in %	Atomic in %
Na	16,84	13,57
Al	1,21	0,83
Si	9,65	6,36
Ca	14,23	6,58
Fe	-	-
C	14,03	21,64
O	44,05	51,02

Figure 2 – Spectrometric images of the slag-alkaline concrete samples drilled out of the chosen structures

There should be noted the absence of Fe in the chemical composition.

The electronic images of the structure of the slag-alkaline concrete at different distances to the armature enable confirming the absence of corrosion caused destructions of the armature and the destruction of the concrete layer adjacent to the armature (Figure 3).

1

3

2

4

Figure 3 – The electron microscope images of the composition of the slag-alkaline concrete from the structures in operation

1, 2 – concrete matrix – aggregate
3 – concrete matrix
4 – concrete matrix and armature contact zone

The confirmation of a high durability of a high-strength slag-alkaline concrete serves the results of the tests of samples of concrete of the structures after a long operation under dynamic impacts, atmosphere factors, aggressive, including organic and petroleum, environments, current impacts.

Table 4 – The results of the tests of the slag-alkaline concrete after a long operation

Year	Age	Compression strength in MPa	Bending strength in MPa
1988	28 days	64…75	5,8…6,7
1998	10 years	69,5…76,3	5,6
2013	25 years	93,2…108,4	7,2
2018	30 years	99,3…102,3	7,2

The same purpose is served by data of the Table 5, in which on the basis of the electronic images of the structure (Figure 4), the kinetics of the internal crack formation and the change of the conditional factor – the relation of the total length of the cracks to the square of the cross-section are presented.

Table 5 – The kinetics of the internal crack formation

Age	1 day	28 days	1 year	3 years	5 years	30 years
d, micrometres	0,1…3	0,1…1,5	0,1…1	0,1…1	0,1…1	0,05…1,2
$\Sigma l/S$, micrometres^{-1}	0,09	0,068	0,062	0,063	0,067	0,053

There should be noted that the broadness of opening of the cracks from 28 days on is almost unchanging.

Figure 4 – Nano electron microscope image of the structure of the slag-alkaline concrete after 30 years of operation

Conclusions

The possibility and potential of application of the slag-alkaline concretes of high fractions for the production of the subrail structures, including large-size switch sleepers, operating on tracks in the roughest conditions, have been shown.

The theoretical and experimental researches conducted, operation experience of reinforced concrete structures of the permanent way on the basis of the slag-alkaline concrete have shown that their application is an efficient alternative to cement concretes [8].

References

/1/ Alekseev S.N.; Ivanov F.M.; Modry M.; Shiessel P.: Durability of Reinforced Concrete in Rough Environments. Moscow, "Stroiizdat" - (1990), p. 320

/2/ Krivenko P.V.; Runova R.F.; Sanitsky M.A.; Rudenko I.I.: Alkaline Cements. Kiev, OOO "Osnova" - (2015), p. 448.

/3/ Pashkov I.A.; Strachevskaya E.A.; Makedon N.L.: Investigation of the Armature Corrosion in Ground Silica Concrete. VKN: Construction Production. Kiev - (1968) 8, pp. 17-21

/4/ Savinykh G.B.: Physical and Chemical Processes at Hardening and Operation of Slag-Alkaline Reinforced Concrete. PhD Thesis, Riga: RPI, - (1988), p. 20

/5/ Orbelin S.I.: Durability and Properties of Slag-Alkaline Concretes. Conference Proceedings, Kiev, - (1989), V. II, pp. 73-75

/6/ Glukhovsky V.D.: Selected Works, - (1992), p. 208

/7/ Petrova T.M., Poletaev A.V. Quality of Slag-Alkaline Concretes for Transport Construction, 15 Internationale Bastofftagung, FA Finger-Universitaet, Weimar, Bundesrepublik Deutschland, Bauhaus-Universitat Weimar Ibausil tagungsbericht-band 1 - (2003) – pp. 1-0155 – 1-0162

/8/ Problems of Slag-Alkaline Concrete Durabily in Complicated Operating Conditions. 14 Internationale Baustofftagung. , FA Finger-Universitaet, Weimar, Bundesrepublick Deutschland Bauhaus-Universitat Weimar Ibausil tagungsbericht-band 1 - (2000) – pp. 1-0535 – 1-0542

Autors:

Prof. D.Sc (Eng), Tatiana Petrova
Emperor Alexander I St. Petersburg State Transport University
Moskovskiy avenue, 9
190031, St-Petersburg, Russia

petrova@pgups.ru
ksmt@pgups.edu

Dr.-Ing. Aleksandr Poletaev apol@list.ru
Emperor Alexander I St. Petersburg State Transport University
Moskovskiy avenue, 9
190031, St-Petersburg, Russia

Ph.D student Eduard Chistyakov eduard_chistyakov@mail.ru
Emperor Alexander I St. Petersburg State Transport University
Moskovskiy avenue, 9
190031, St-Petersburg, Russia

Lesovik V.S., Pukharenko Y.V., Tolstoy A.D., Glagolev E.S., Fedyuk R.S.,
Ahmed Anees Al-Ani (Iraq)

Powder fiber-reinforced concrete based on composite binder

At present, in most of the developed countries it is carried out large-scale construction of buildings and structures for various purposes, including high-rise, a variety of ways (Fig. 1). For their construction advantageously uses a technology of monolithic construction [1,2]. Given the originality of modern constructions, monolithic concreting with the use of fiber-reinforced powder - the best method of construction, especially in areas with high seismic activity. Powder- active component is a basis of composite binders, in the case of the particular filler material introduced with the initial preparation of geological processes for active participation in the pattern formation processes [3-5].

Construction of buildings and structures of concrete

Monolithic | Prefabricated | prefabricated frame | prefabricated monolithic | Panel-frame

Figure 1 - Methods for the construction of buildings and structures of concrete

Fiber concrete has a significant advantage over conventional concrete. It has a large degree of cracking resistance, higher compressive strength, tensile and flexural strength, high performance waterproofing and frost resistance. The most commonly as particulate reinforcing component used steel and polypropylene fiber.
Fiber steel has higher strength values (up to 3500 MPa), is suitable for the manufacture of conventional and high strength concrete. Made from low carbon steel with dimensions: length -
30 mm, diameter - 0.8 mm. Polypropylene Fiber - fine synthetic fiber made of polypropylene - the thermoplastic polymer is multifunctional microarming component. It is used as an additive in various types of concrete (heavy, hydraulic), dry mixes (plaster, assembling, masonry) [6-8].
Theoretical analysis and practical testing would identify ways to optimize the structure and properties of cement stone and fiber-reinforced composite based on the development of binder.
As a basis composite binders used cement of "Belgorod cement" CEM I 42,5N brand. The chemical composition and the main building-technical parameters of cement with their variation limits are given in Table 1.
To improve the efficiency of monolithic fiber concrete used as aggregate screening, crushing quartzitic sandstone Kursk magnetic anomalies of quartz which has a defective lattice structure in the genesis of conditions in mind greenschist metamorphism. The possibility of obtaining high-quality fine-grained concrete crushing using a dropout, the strength has increased by almost 15% compared to quartz

sand. The physico-mechanical characteristics comparable with quartzitic sandstone granite. Screenings different crushing surface roughness of particles and their angular shape along with lattice defects, which increases the adhesion of the cement stone.

Table 3

Binders, kg / m^3		Quartzite sand-stone, kg / m^3	Sand kg / m^3	Water, l / m^3	W / C	Poly-plast SP-1", kg	Comp. strength, MPa	Prisms strength, MPa	Flexural strength, MPa
C	Comp binder								
700		-	1850	320	0.46	-	42.4	27.4	12.3
		-		250	0.36	2.25	66.8	54.1	15.6
		1640	-				67.1	54.3	15.7
-	700	1640		245	0.35	-	70.6	55.2	15.9
	600	1340	310	216	0.36	2.52	63.6	42.2	13.4
	700	1240	295	224	0.32	3.40	71.2	57.2	16.0

It is found that the samples of the composite fine concrete binder with fine aggregate of sandstone have denser cement stone structure than conventional sand. The use of composite binder has allowed not only to reduce the consumption of clinker, but also to improve the performance of concrete. Thus, composite binders content 600 kg / m^3 (cement economy 100 kg / m^3) gave a compressive strength of 53.6 MPa, i.e. 15.6% higher than the cement and sand with content 700 kg/ m^3.

The optimum composition of fine-grained concrete was obtained on a high-density filler with composite binder's content 700 kg / m^3. The compressive strength increased to 39.7% compared with fine concrete with references.

Optimization of the structure at the macro level is achieved by introducing the dispersed reinforcement. For this purpose used metal fiber. Its optimal amount is 1.6%. Thus, increased strength characteristics of concrete composite binders, as compared with fine concrete: compressive strength of 30.2%, flexural - 22.9% (Table 4.).

An important characteristic is durability of fiber reinforced concrete, which must withstand the stable characteristics over the estimated time to specified operating conditions for which it was intended. Durability is closely related to its properties such as the cold resistance, water resistance, crack resistance et al., and is largely determined by them. The experimental

References

1. Monolith - XXI century technology / housing, 2002, number 5, from. 29-30.
2. Glagolev E.S. High-strength fine-grained concrete on composite binders and man- made sand for monolithic building:Dis. ... cand. tehn. Sciences: 05.23.05 / Eugene S. Glagolev. - M., 2010. - 206 p.
3. Lesovik V.S. Status and prospects of man-made materials // Bulletin of the Central Regional Branch RAASN / RAASN, BSTU. V.G. Shukhov. - Belgorod: Publishing House of the Baltic State Technical University, 2014, s.17-21.
4. A.D. Tolstoy, V.S. Lesovik, E.S. Glagolev, A.I. Krymova Synergetics of hardening construction systems. - Published under licence by IOP Publishing Ltd IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, Volume 327
5. Lesovik V.S. Deonika (geomimetika) as a transdisciplinary field of research. - Higher education in Russia2014. No. 3, from. 77-83.
6. Demyanova V.S. Fibrous stalefibrobetona / V.S. Demyanova, V.I. Kalashnikov, G.N. Casino, S.M. Sadenko // Building materials, № 9,2006, s.54-55.
7. Lesovik R.V. Steel fiber concrete on composite binders and technogenic sand KMA for bent designs / R.V. Lesovik, A.V. Klyuev // Herald BSTU. V.G. Shukhov, number 2, 2012, p. 14-16.
8. SP 52-104-2006. Stalefibrobetona design: Gosstroy Russia. - M.: Federal State Unitary Enterprise "Research Center" Construction "Rosstroy, 2006. - 110 p.
9. AD Tolstoy, Lesovik V.S. Novikov, K.Y., Lashina IVCorrosion resistance of the product powder concrete. -Bulletin BSTU. VG Shukhov. - Belgorod, 2016number 11,from. 43-46.
10. Lesovik V.S., Tolstoy A.D., Glagolev E.S., Novikov K.Y., Strokova V.V. Powdered concretes on compo-sition binders with application of technogene raw materials. - International Journal of Pharmacy & Technology.- JPT / Dec-2016 / Vol. 8 / Issue No. 4 / p. 24726-24732.

Gridchin A.M., Tolstoy A.D., Lesovik V.S., Sorokina N.A., Krivenkova A.N.

Powder concrete for the construction of unique structures

Satisfaction of society's needs for shelter and urgent administrative and residential buildings currently leads to a reorientation of the aspirations of architects and builders to create extraordinary and quite unusual buildings and structures to improve the living environment, while those in Russia [1-3]. The presence of unique buildings already goes into the category of business cards and signs branded area. Transnational corporations create their own fantastic offices, as "world stars" of different sizes is not like the usual understanding of us "at home”. While industrial buildings and technical purposes for which the most important is, all the same functionality, then when you create a building designers and architects have to rely on one of the three important aspects: scale, luxury and originality, or all three in one. As a result, the most extraordinary structures (Fig. 1) can now be seen in the landscape of different cities, and each city has its distinctive feature in the architecture, makes it stand out among others.

a

b

c

d

Figure 1 - The architectural appearance of unique buildings and structures

centers, buildings with complex building neighborhoods in compliance with the architectural and planning conditions, building combined systems that combine monolithic solid design with modular, brick and other elements.

Particularly important properties of the study and obtaining high strength compositions with the use of raw materials that enhance the economic efficiency of constructions and give considerable environmental effects [5-8].

This article presents the results of the study of high-strength new generation powdered concretes, which can be used for the construction of unique buildings and structures. In these concretes, the basis of the whole astringent composition was high activity Portland cement, the additive was a finely dispersed nanostructured modifier (NSM).To reduce internal stresses deformability used Ultrafine filler - crushing quarzitic sandstone. The high efficiency of such a combination of components of the composition due to the nature of structure formation processes occurring in multicomponent systems, selected in compliance with the provisions of the law of similarity. Mechanical activation of Portland cement together with superplasticizer and NCM to a fineness = 600 m^2 / kg also facilitated obtaining high-strength material (Table. 1). The essence of the mechanism of compaction and hardening of the structure is the selective action of the components on the processes of synthesis of tumors; "Return" the conserved part of the water in micro crack formation, which leads to "overgrowing" of micro cracks during the contraction of the powder-active part of the concrete. Besides components NSM serve as centers of crystallization (primers) (calcium hydrosilicates second generation) and bind $Ca(OH)_2$, released during the hydration of alite.

Table 1

№ p / p	Content of the composition,%				Fineness, m^2 / kg	W/C	Compressive strength at 28 days., MPa	Flexural strength at 28 days, MPa
	Cement	NSM	sandstone	Super pl-zer				
1			-	-			80.30	10.48
2	72	23	5	-	600	0.26	88,70	11,30
3				1.0			95.20	14,70

Addition the designed compound superplasticizer «Melflux 2651F» in the presence of NSM significantly increases the water-holding ability of the moldable mixture, it decreases the ductility and improves plasticity. At the same workability, the mix differs significantly greater toughness and ductility in comparison with conventional concrete mixes Preparation of fine-grained (powder) concrete allows to reduce time, energy and material costs of production, to obtain concretes with high density and strength, water resistance and frost resistance, table 2.

References

1. Gridchin, A.M. Building materials for use in extreme conditions: the manual / A.M. Gridchin, Y.M. Bazhenov V.S. Lesovik etc. -. M.: Izd DIA. Publ. BSTU. V.G. Shukhov. - Belgorod, 2008. - 595

2. Lesovik V.S., A.A. Levchenko"Green" concrete for the establishment of small architectural forms: Proceedings Internet Scient. Conf., dedicated to the 160th anniversary of the birth of V.G. Shukhov. - M .: Moscow Architectural Institute, 2013, p. 170-173.

3. Geonika (geomimetika). Examples of implementation in building materials(monograph). - Belgorod: Publishing House of the Baltic State Technical University, 2014. - 196 c.

4. TR 182-08: Technical advice on scientific and technical support and monitoring of the construction of large-span, high-rise and other unique buildings and structures. Moscow, 2008.

5. Lesovik V.S. Status and prospects of man-made materials: Bulletin of the Central Regional Branch RAASN: Sat. scientific. Art. / RAASN, BSTU. V.G. Shukhov. - Belgorod: Publishing House of the Baltic State Technical University, 2014 s.17-21

6. A.D. Tolstoy, Lesovik V.S., Kovalyov I.A. Composite binders for powder concrete with industrial waste. -Bulletin BSTU. V.G. Shukhov. 2016number 1.from. 6-9.

7. Tolstoy A.D., Lesovik V.S., Kovalyov IA, I.V. Jakimovich High-strength fine-grained concrete based composite cementitious materials with man made: Invention patent № 2627811. played state. reg. 11.08.17 (priority 05.24.2016 invention).

8. Lesovik V.S., Tolstoy A.D., Glagolev ES, Novikov K.Y., Strokova V.V. Powdered concretes on composition binders with application of raw materials. International Journal of Pharmacy & Technology.- JPT / Dec-2016 / Vol. 8 / Issue No. 4 / p. 24726-24732.

9. Heino Engel Atlante delle Strutture: UTET, Torino, 2001, p. 350.

10. Tolstoy A.D. Novikov, K.Y. The durability and corrosion resistance Nye powder concretesRussian-Chinese scientific journal «Commonwealth», № 2, ch. 2, 2016, p. 125-127.

11. Tolstoy A.D., Lesovik V.S., Novikov K.J., Sarsenbaev B.K., Aimenov A.Z. Improving of composition and technology of powder concrete with the usage off materialsIII International Conference "Industrial and Engineering" ICITE, Shymkent, Kazakhstan. 2016. p. 263-266

12. Lesovik V.S., Azenshtad A.M., Frolova M.A., Lesovik R.V., Strokova V.V. "Green" Composites for North-Arctic Region Development. - The Open Ecology Journal, 2014 №7, p. 32-36 /

Marushchak, U.; Rusyn, B.; Olevych, Y.

The properties of Rapid hardening fiber-reinforced concretes at elevated temperatures

1. Introduction

In the construction industry there are structures that are used in short- or long-permanently at elevated temperatures. During their service life, some civil engineering structures are at the risk of fire. In this case, the high-temperature performance of building materials is required to evaluate the fire resistance of structures [1]. Beside this, refractory concrete use as lining of special thermal equipment in the technological operations associated with heating, heat treatment and burning or firing widely used in many fields of building industry in particular of Portland cement clinker and ceramic products manufacture [2].

Concrete is able to retain sufficient strength for reasonably long periods, thus permitting rescue operations by reducing the risk of destruction. Therefore, at elevated temperature, the classic concrete reduces its strength parameters and increases the effect of the creep because both the cement paste and the aggregate consist of components that decompose on heating [3, 4]. Permeability of concrete, size of the element, and rate of temperature rise are important because they govern the development of internal pressures from the gaseous decomposition products. The occurrence of explosive spalling at relatively low temperature causes loss of concrete cover protecting the steel reinforcements and overall structural capacity [5].

Strict requirements regarding the resistance of structures to fire and elevated temperatures, have forced to develop new solutions to improve existing cement-based materials due to the designing of thermal stable high strength concrete. The use of such concrete for repairing works on intensive traffic zones, roads, facilities in airports and railways, carrying out of lining works especially repair works sets high requirements concerning hardening time. The using of Rapid hardening concretes provides the ability of quality and quick repair, quick recovery technological processes, early structures loading [6].

One of the innovative ways of obtaining of effective Rapid hardening concretes with improved performances is the use of nanotechnology methods, which based on the modifying of cement structure with nanoscale particles [7-9]. The ultrafine supplementary cementitious materials (microsilica, metakaolin etc.) are used for this aim. The ultrafine particles are characterized by extremely high specific surface area, defined a supply of “excess” surface energy, what can accelerate pozzolanic reaction, obtain high packing density of cementitious system increased contact amount and cause more substantial influence on the synthesis of the cementitious systems strength at early and later period. As a result, cementitious materials generally retain higher mechanical properties after thermal exposure, in comparison with the ordinary cementitious materials [10-12]. For elevated temperature resistant composites it is important to use fibers with thermal stability because fibers lessen the spalling of the surface layer and increase the fracture energy after heating [2].

The paper is devoted to the development of the Rapid hardening fiber-reinforced concretes, which are characterized by high early, standard strength and enhanced thermal stability mechanical properties at elevated temperatures. The possibility of obtaining Rapid hardening fiber-reinforced concretes with high thermal resistance is achieved by complex nanomodification with polycarboxylate ether superplasticizer, ultra- and nanofine mineral additives and disperse reinforcement by thermally stable basalt fibers.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Ordinary Portland cement CEM I 42.5R (OPC) JSC "Ivano-Frankivskcement" (according to EN 197-1 standard) based on Portland cement clinker with mineralogical composition, mass. %: C_3S – 64.20; C_2S – 12.88; C_3A – 5.65; C_4AF – 14.62 was used in the investigations. Two kinds of fine aggregate - natural sand of Zhovkva quarry (MF=2.1) and coarse aggregates fractions 2-5 mm were used for fine-grained concrete mixture. Maximum value of bulk density of fine aggregate mixing with minimum voids was obtained at ratio 1:1 (Zhovkva sand:aggregate 2-5 mm). The content of Portland cement and fine aggregate was respectively 520 and 1810 kg per 1 m^3.

The low calcium fly ash (FA), silica fume (SF) were used as ultrafine supplementary cementitious materials. Chemical compositions of the raw materials are given in Tab. 1.

Tab. 1:
Chemical compositions (mass.%) of Portland cement and mineral additives

Material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	SO_3
OPC	21.44	5.22	4.84	64.68	0.55	0.95	2.32
Fly ash	54.74	21.79	14.34	4.83	2.15	1.8	0.35
Silica fume	94,70	0,68	5,3	0,85	1,01	-	1,23

The particle size distribution is shown in Tab. 2 for Portland cement and cementitious material. The content 10.0; 50.0 and 90.0 vol. % of OPC particles is equal to 5.75; 19.42 and 56.29 μm correspondingly. D_{10} for fly ash, silica fume are correspondingly 1.05 and 0.07 μm.

Tab. 2:
Particle size distribution of Portland cement and mineral additives

Material	D_{10}, μm	D_{50}, μm	D_{90}, μm
OPC	5.75	19.42	56.29
Fly ash	1.05	10.21	46.59
Silica fume	0.07	0.15	0.30

The polycarboxylate type superplasticizer GLENIUM ACE 430 (PCE) was used in nanomodified cementitious systems for the improvement of workability mixes. The dosage of PCE was 1.5% by weight of cement. The thermally stable basalt fibers of 12 mm length were used for disperse reinforcement of concrete matrix. The content of the basalt fiber in nanomodified fiber-reinforced concrete was 1% by weight.

2.2. Experimental Process

The fine-grained concrete components were mixed according to EN 196-1 procedure. Fibers were gradually added after mixing dry component with water and superplasticizer. Consistency of fresh concrete was determined by flow-table method conforming with EN 1015-3 standard. The samples 40 mm x 40 mm x 160 mm were cured in normal conditions for the hardening of concrete (relative humidity 90-100%, temperature 20±2°C). After 2 and 7 days the samples were dried in a chamber at a constant temperature of 105 °C for 48 hours. Then some specimens were kept in medium-temperature electric furnace and were subjected to elevated temperatures 200, 400 and 600°C for 4 hours according to DSTU B.V.2.7-249:2011. After cooling, samples underwent the compressive strength tests according to EN 196-1. Shrinkage of concrete were determined after exposure to elevated temperatures.

The particle size distribution of fine ground mineral additives and OPC was determined by a laser granulometer Mastersizer 2000. Physical and chemical analysis methods (X-ray phase, electron microscopy analysis) were used for investigation of hydration and dehydration processes of nanomodified cement pastes.

3. Results and discussion

The consistencies of reference fresh mixture (RC), nanomodified (NC) and nanomodified reinforced fresh mixtures (NRFC) determined by the flow table method are 160-180 mm. However nanomodified fine-grained mixture characterizes significant water-reduction effect ΔW/C=25-32%.

The early strength of nanomodified fine-grained concrete after 1 day is 33.3 MPa and after 2 days – 58.4 MPa, this is, respectively, 1.9 and 2.3 time higher than the strength of reference concrete (Fig. 1). The compressive strength of nanomodified fine-grained concrete after 28 days of hardening at normal conditions increases up to 106.8 MPa. The early strength of fiber-reinforcement concrete increases by 5.7-12.6 % compared to non-reinforced nanomodified concrete. The strength of nanomodified disperse reinforced concrete is 110.8 MPa after 28 days, which corresponds to strength class C 90/105. Nanomodified concretes NC and NFRC correspond to the requirements for concrete with a rapid strength development according to the specific strength parameter (R_{c2}/R_{c28}=0.55-0.56) and are categorized as high strength concrete.

Fig. 1: compressive strength of fine-grained concretes at normal conditions

A significant increase of the early strength of modified concrete is specified due to the optimization of the packing system by particles of ultrafine mineral additives, which determines the initial density of the system, the presence of energy active ultrafine particles in additional cementitious materials that interact with $Ca(OH)_2$ (early pozolanic reaction) with the additional formation of products of hydration in non-clinker part of Portland cement.

After processing at 200 °C the compressive strength of concrete samples of RC, NMC and FRNMC after 2 days of hardening increases by 45.4, 71.0 and 46.5 % respectively (Fig. 2). The exposuring to 350°C and subsequent cooling to room temperature, there was a significant improvement in strength for samples of nanomodified fine-grained concrete. Thus, strength of nanomodified concrete condition is 125.0 MPa. The reason is that among a certain higher temperature range, the pore pressure in the hardened cement mortar is increased by the evaporation of internal water, forms a high-temperature autoclaving environment, so as to promote the unhydrated cement particles forming more hydration product, provides fuller pozzolanic reaction and enhances the compressive strength of specimens. After processing at 600 °C the compressive strength decreases in all concrete samples. It is seen, that high temperature has the smaller influence on the NC and NFRC samples. Compressive strength of RC concrete decreases from 45.3 MPa to 28.6 MPa due to the effect of high temperature. In this case strength of nanomodified concrete NC decreases on 13.2%, and fiber reinforced concrete NFRC – on 8.6%.

Fig. 2: residual compressive strength of fine-grained concretes after 2 days subjected to elevated temperature

The strength of all specimens of concrete after 7 days of hardening at normal condition increases after heating in temperature interval 105-350 °C. Herewith the strength of nanomodified concretes significantly rise up to 123.0-131.0 MPa. After heating up to 600 °C strength of modified concrete decrease to 17.5%, while reference concrete loses 26.4% of strength.

Fig. 3: residual compressive strength of fine-grained concretes after 7 days of hardening and heated at different temperature

The effect of increasing temperature on hydrated cement paste depends on the degree of hydration and moisture state. The presence of large quantities of evaporable water (free, capillary and adsorbed water as well as water from the cement hydration products) can cause shrinkage and damage to concrete in the form of surface spalling. During heating fine-grained concrete shrinkage is also caused by sealing gel-like hydration products of Portland cement.

Thermal shrinkage of fine-grained concrete on the basis of CEM I 42.5 after 2 days of hardening under normal conditions and heating at 105 °C is 0.46 mm/m, and at 200 °C - 0.68 mm/m, which are higher than the shrinkage of modified concrete, by 10.9% and 28.1% respectively. The deformation of the fiber-reinforced concrete is reduced by 23.5 and 32.3% respectively at a temperature of 105 and 200 °C in comparison with reference concrete. The shrinkage of reference concrete at 400 °C increases to 0.81 mm/m, while fiber reinforced – to 0.46 mm/m. After 600 °C there is an expansion deformation associated with the phase inversion $\beta \to \alpha$ quartz, at a temperature of 573 °C. Maximum expansion deformation 1.75 mm/m is observed for reference concrete.

Higher w/c ratio increases the total shrinkage and the rate of shrinkage of the cement paste by providing more space for free water diffusion and reducing the rigidity of the solid matrix to resist deformation. Ultrafine additives densifies the hydrated cementitious paste, thereby slowing down the rate of water evaporation and, hence, shrinkage. Specimens of concrete after 7 days of hardening in normal conditions and subjected to elevated temperature characterized by less deformation, as the amount of free water decreased due to the active process of hydration of Portland cement. The introduction of silica fume and plasticizer increases the density of fine-grained concrete, intensifies the process of hydration of Portland cement, as a result of which deformations of nanomodified concrete are smaller. The concrete without additives characterized by maximum shrinkage after heating to 400 °C (0.64 mm/m). For nanomodified concrete the shrinkage is reduced by 20%, for the dispersed reinforced by 31.5% compared to the reference concrete.

The processes occurring in concrete during heating are associated with the processes of evaporation of water, dehydration, shrinkage of the cement paste. The general reason of reducing the strength of a cement stone under the influence of elevated temperatures is dewatering and recrystallization of hydration products, which causes destructive phenomena in cement paste [5].

According to the X-ray data analysis on the diffractograms of Portland cement CEM I 42.5 without additives after 2 days of hardening under normal conditions the lines of the main crystalline hydrated phases: calcium hydroxide (d/n = 0.490, 0.262, 0.190 nm) and ettringite (d/n = 0.971; 0.561; 0.388 nm) could be fixed (Fig. 4, a). At diffraction patterns of a modified Portland cement composition, the lines intensity of the C_3S (d/n = 0.218 nm) and $Ca(OH)_2$ decreases, that indicaties acceleration of the hydration and pozzolanization of the modified cement matrix, which leads to increased strength. According to the X-ray data of a cement paste after heating to a temperature of 200 °C (Fig. 4, b), the strength of the paste on the basis of Portland cement CEM I-42.5 without additives increases due to the acceleration of the processes of hydration at elevated temperature with the formation of portlandite (d/n = 0.490; 0.262; 0.190 nm).

At the same time, the strength of the paste on the basis of the nanomodified Portland cement composition with organical and mineral components increases due to the intenseve pozzolan reaction, as a result of which the intensity of the lines of C_3S (d/n = 0.218 nm) and $Ca(OH)_2$ decreases in comparison with the modified hardened paste in normal conditions. Gel hydration products comprise the intergranular space, which causes increasing the strength of the paste.

a b

Fig. 4: X-ray diffraction patterns of a paste hydrated 2 days under normal conditions (a) and after heating up to 200 °C (b): based on the OPC (1) and the nanomodified Portland cement composition (2)

The peculiarities of the microstructure of the paste on the basis of Portland cement CEM I 42.5 without additives and CEM I 42.5, modified by fly ash, microsilica and polycarboxylate superplasticizer by the method of electron microscopy were researched after 2 days of hardening and heating at 600 °C. The OPC paste is characterized porous, loose structure. The decomposition of calcium hydroxide causes significant cracking and loss of cement strength (Fig. 5, a).

a b

Fig. 5: SEM of the samples at 600 °C based on: a – OPC, b – nanomodified reinforced Portland cement composition

The microstructure of the paste based on the nanomodified Portland cement composition is homogeneous, denser with decreased quantity of pores due to more complete hydration and the binding of $Ca(OH)_2$ into calcium hydrosilicates. Effective reinforcement of cement matrix is achieved by fibrous needle hydrate products, resulting in the phenomena of "selfreinforcement" on the microstructure level [13]. In this case, less crystallinity of hydration products is observed. The dense structure is permeated with fibers, which provides three-dimensional reinforcement of the cement matrix, ensures its integrity and reduces the loss of strength (Fig. 5, b).

4. Conclusions

The nanomodified Rapid hardening concretes with ultrafine mineral additives are characterized by high strength at early and later age, exhibit enhanced stability of mechanical properties when exposed to temperatures in the range of 105 to 350 °C. Changes in macro and microstructure of nanomodified reinforced concrete heated at 200-350ºC are accompanied by an increasing in compression strength by 37.3-43.8%, in comparison with samples of reference concrete. Changes in the macrostructure and microstructure of the nanomodified concrete heated at 400-600 ºC are accompanied by decreases in compressive strength, corresponding to 5-14% for the 400ºC temperature and about 13-29% for the 600ºC temperature.

The high specific surface area of ultra- and nanofine mineral additive particles and their “excess surface energy” determine interaction degree with powder part components of concrete and allow to realize dense packing of filler, high water-reducing, early pozzolanic reaction, directional formation of the microstructure and selfreinforcement of the cement matrix due to its compaction and pozzolanic reactions in unclinker part, high early strength effects to increase the rigidity of the cement matrix and to resist deformation at impact of elevated temperatures. Designed Rapid hardening fiber-reinforced concretes ensure improving of the reliability of buildings and structures, which are exposed to fire and high temperatures, and their safe exploitation.

This research was supported by Prof., Dr.Sc. Myroslav Sanytsky

References

[1] Qianmin, M.; Rongxin, G.; Zhiman, Z. at el.: *Mechanical properties of concrete at high temperature – review,* Construction and Building Materials, 93 (2015), P. 371–383.

[2] Koňácová, D.; Chácová, M.; Doloželová, M. et al.: *High-temperature resistance of concretes produced of two different cements*, Cement, vapno, beton, No 5, (2016), P. 295-309.

[3] Wang, G.; Zhang, C.; Zhang, B.; Li, Q.; Shui, Z.: *Study on the high-temperature behavior and rehydration characteristics of hardened cement paste*, Fire Material, 39 (2015), P. 741–750

[4] Maheswaran, S.; Iyer, N.R.; Palani, G.S.; Alagu Pandi, R.; Dikar, D.; Kalaiselvam, S.: *Effect of high temperature on the properties of ternary blended cement pastes and mortars*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 122 (2015), P. 775–786.

[5] Alonso, C.; Fernandez, L.: *Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments,* Journal of Material Science, 39 (2004), P. 3015-3024.

[6] Sanytsky, M., Rusyn, B., Marushchak, U., Kirakevych, I.: *High Performance concretes based on Portland cements modified ultrafine supplementary cementitious materials*. 19. Internationale Baustofftagung, (2015), Band 2, P. 1051–1058.

[7] Marushchak, U.; Sanytsky, M.; Mazurak, T.; Olevych, Y.: *Research of nanomodified Portland cement compositions with high early age strength,* Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 6/6 (84), (2016), P. 50–57.

[8] Ashani, H.R.; Parikh, S.P.; Markna, J.H.; Nanosi. Ser., Int. J.: *Role of nanotechnology in concrete a cement based material: a critical review on mechanical properties and environmental impact,* International Journal of Nanoscience and Nanoengineering 2 (5), 32 (2015), P. 32-35.

[9] Aggarwal, P.; Singh, R.P; Aggarwal, Y.: *Use of nano-silica in cement based materials — a review*, Cogent Engineering, 2 (2015), 1078018.

[10] Horszczaruk, E.; Sikora, P.; Cendrowski, K.; Mijowska, E.: *The effect of elevated temperature on the properties of cement mortars containing nanosilica and heavyweight aggregates,* Construction and Building Materials, 137 (2017), P. 420-431.

[11] Seungmin L.: *Effects of Nanosilica Addition on Increased Thermal Stability of Cement-Based Composite*, ACI Materials Journal, Vol. 112 (2015), Issue 2, P. 305-316.

[12] Marushchak U.; Sanytsky M.; Olevych Y.: *Effects of elevated temperatures on the properties of nanomodified rapid hardening concretes*, MATEC Web of Conferences, Vol. 116 (2017), 010008

[13] Sanytsky, M.; Marushchak, U.; Kirakevych, I.; Stechyshyn, M.: *High strength Self-compacting concretes based on the fiber-reinfrorcement cementitious systems*, Building materials and articles, 1 (2015), P. 10-14

Authors:

PhD., Ulyana Marushchak — ulmarushchak@ukr.net
PhD., Bohdan Rusyn — roussyn@gmail.com
Yurii Olevych — yuriy_olevych@ukr.net
Lviv Politechnic National University,
S.Bandera str.12
Lviv 79013, Ukraine

Plugin A.A., Partala N.M., Miroshnichenko S.V., Plugina A.Y., Zvereva A.S.

Three-Dimensional Reinforced Cement Composition for Bearing between the Assembled Reinforced Concrete Bridge Deck and the Metal Beams

This research deals with three-dimensional reinforced cement composition for bearing between the assembled reinforced concrete bridge deck and the metal beams. The composition is prepared in the form of roll nonwoven material of three-dimensional structure, Portland cement, filler and composite chemical additive. High activity of cement and composite chemical additive provide a fast increase in the composition strength. The research was conducted and experimental dependences of electrophysical, physical-mechanical, and hydrophysical properties of the compositions by contents of additive as well as hardening conditions were obtained. Using the electron-microscopic research data we established the specific features of the microstructure of compositions.

Introduction

There are a great number of metal bridges with slab reinforced concrete deck on railways in Ukraine (Fig. 1) [1, 2]. The slabs of the deck slab bridge rest on the metal beams through bearing 4 (Fig. 1, b). The bearing is usually made of preserved oak or pine timber of up to 70 mm in width and rubberized-cord belt of 10 mm in width. Cracks are frequent damages in the slabs (Fig. 1, c) [1-3]. The crack development was investigated in [2-5] and the following was established. The bearing, as previously thought, should be putty and its vertical relative deformation from constant and temporary loads was 0.1-0.2. However, studies [2-5] proved that with a rigid bearing the tension in slabs is lower, and life cycle of the deck slab bridge is longer than that with a putty bearing. Study [6] shows that the relative deformation of the bearing used nowadays is 0.04 at constant loads and 0.06 at combined constant and temporary loads. Besides, electric potentials and surplus charges, both human and natural, (from leakage currents on DC rail sections, etc.) contribute into crack development and propagation [7].

The first bridge deck slabs were made of a rigid cement-sand bearing with steel-mesh reinforcement. However, this technology had serious drawbacks, namely, complicated formwork and slab laying technology, a slow strength development with a long break in the train traffic. Specialists from Ukrainian State University of Railway Transport developed a rigid high-hardening polymer composite bearing [6, 8] which provide the minimal tension in slabs, high resistance to dynamic impacts [9] and improved protection from electric influence. Nevertheless, the technology still has some drawbacks, such as complicated formwork technology and complexity in filling the mixture under the slabs.

The development and investigation of the roll waterproof material made of nonwoven Portland cement-based dry mix of bulk structure are presented in studies [10-15]. The roll waterproof material has improved performance both hydrophysical and physical-mechanical [15], and the application technique makes it possible to use the material as a bearing. However, the stress-strain behavior is not studied; therefore it may hamper using it as bearing.

a)

b)

c)

Fig. 1 Reinforced slab bridge deck: a – general view; b – cross-sections along the center line of the high-tensile spike (left, rail and fastenings are not shown) and along the connecting pivot (right), c – the top view with typical cracks. 1 – contra-angle (guard), fixed with bolts or screws with polymeric keys; 2 – bridge deck slab; 3 – rail; 4- bearing; 5 – main or longitudinal beam; 6 – high tensile stud; 7 – hole for the stud;

The objective of the work is to study stress-strain behavior of roll waterproof bearing made of Portland cement-based dry mix of various proportions and nonwoven material of bulk structure made of polymeric fibers.

Materials and Methods

Roll composite material was made of nonwoven 10mm width belts of bulk structure made of polyester fibers and CEM I-500N Portland cement dry mix and high-silica sand of the 1.2 fineness modulus. The polymer nonwoven material of bulk structure was filled with the dry mix by pouring it at a rate of 0.8 g/cm^3. The proportions of the dry mix under consideration are given in Table 1.

Table 1 Proportions of Portland cement-based dry mix for roll composite material:

Proportion #	1	2	3	4	5	6
Sand to cement (S/C) ratio	3	2	1.5	1	0.5	0

The roll waterproof material was saturated by plunging it into water and placing in layers up to the required height on the model bridge framework beam – a steel plate with a 150×100 mm test site. The model 150×100mm slab with a 60kg load on, which corresponded to the slab mass, was placed on a wet bearing, left for seven days at a temperature of 20°C for hardening.

After seven days the tests were conducted with a hydraulic press and dial travel indicators (Fig. 2). The indicators were fixed on the steel rods protruding from the model slab, thus registering a vertical displacement of the model slab relative to the plate, the model bridge framework beam under the load from the hydraulic press. The loading increased up to 7.5 tons corresponding to 50 kgf/cm^2, at a pitch of 0.5 ton, and the vertical compressive deformation of the bearing was recorded. The loading and unloading repeated 4–5 cycles. According to the results of the tests the voltage/relative deformation diagrams were built, as well as the diagram of the relative deformation to the sand/cement (*S*/*C)* ratio by mass.

Fig. 2 Research into the stress-strain behavior of the roll composite bearing: 1 – bearing; 2 – model of reinforced bride deck slab; 3 – load device (hydraulic press); 4 – dial travel indicators

Results and Discussion

The dependencies obtained of the vertical relative deformations of the bearing ε to the sand/cement (S/C) ratio by mass are presented in Fig. 3, and the diagram of dependence of the compressive stress σ to the relative deformation ε for S/C = 0 (without sand), 1 and 3 are presented in Fig. 4.

Fig. 3 Dependence of the vertical relative deformation of the bearing ε on the sand/cement (S/C) ratio by mass

The analysis of Fig. 3 and 4 proved that the stress-strain behavior of the bearing depended on the sand/cement ratio by mass; the increase of the ratio led to the increase in relative deformations ε from constant and temporary loads. Minimal relative deformations ε of 0.007–0.03 were registered at S/C = 0 (cement without sand), however they did not increase with an increase of S/C up to 1. Further increase in S/C led to a rapid increase in the relative deformation ε up to 0.02–0.08 at S/C = 3. And the dependence of ε on S/C was of wavy nature with the maximum deformations at S/C = 1.5 and 3, and a bit lower at S/C = 2. The authors consider that it is the result of a special formation structure of cement-sand mix. The authors proved earlier in [16-19], that S/C defines the coefficient of separation of sand grains with cement grout (mortar) μ and the distribution of cement particles between sand particles in the bearing. At optimal values of S/C_{opt} = 1 and μ_{opt} corresponding to it, it is possible to form the bearing structure which strongly resembles the model presented in Fig. 5, b, and provides the maximum number of electroheterogeneous contacts between all particles and, respectively, the maximum factors of strength, water proof properties and the minimal factors of the stress-strain behavior, including the creep of concrete. Fig. 3 demonstrates that optimal values of S/C_{opt} are 1 and 2. Thus, the best stress-strain behavior properties for a roll waterproof bearing under an efficient cement input is provided by the sand/cement ratio S/C_{opt} = 1.

a) σ, MPa — S/C = 0 — Cicle 1, Cicle 4 — ε

b) σ, MPa — S/C = 1 — Cicle 1, Cicle 3 — ε

c) σ, MPa — S/C = 2 — Cicle 1, Cicle 4 — ε

d) σ, MPa — S/C = 3 — Cicle 1, Cicle 4 — ε

Fig. 4 Diagrams of the compressive stress σ to the vertical relative deformation ε for the sand/cement (S/C) ratio: *a* – 0; *b* – 1; *c* – 2; *d* – 3

a) b) c) d)

$\mu < \mu_{opt}$ — $(S/C > 2) > S/C_{opt}$

$\mu = \mu_{opt}$ — $S/C = 2 = S/C_{opt}$

$\mu > \mu_{opt}$ — $S/C = 1.5 \neq S/C_{opt}$

$\mu = \mu_{opt2}$ — $S/C = 1 = S/C_{opt2}$

Fig. 1 Structural models of the bearing between sand particles in the cement composition: *a*, *c* – non-optimal; *b*, *d* – optimal, providing a dense distribution and maximal number of electro heterogeneous contacts. The sizes of sand and cement particles in the models correspond to the average particle sizes which define sand and cement fractions.

Conclusions

The authors propose to use the roll polyester non-woven composite fabric of bulk structure filled with Portland cement-based for bearing under the reinforced slab bridge deck.

The stress-strain behavior properties of the roll composite bearing were studied. It was established that the best characteristics of the vertical relative deformation 0.01 from constant loads and 0.03 from mixed (constant and temporary) loads are provided by the roll composite material of a Portland cement-based mix of 0.8 g per 1 cm^2 of non-woven fabric of bulk structure and the sand/cement ratio by mass S/C = 1.

References

[1] Plugin A.A., Zabiyaka O.A., Miroshnichenko S.V., Lynnyk H.O., Babenko A.I. Systematyzatsiia poshkodzhen zalizobetonnykh plyt bezbalastnoho polotna zaliznychnykh mostiv [Classification of damages in reinforced concrete slabs of rail bridges]. Zbirnyk naukovykh prats UkrDAZT, 109 (2009) 120-131.

[2] Miroshnichenko S.V. Doslidzhennia napruh i deformatsii u plytakh bezballastnoho mostovoho polotna [Research into tensions and deformations in bridge deck slabs]. Zbirnyk naukovykh prats UkrDAZT, 109 (2009) 113-119.

[3] Myroshnychenko S.V., Plugin A.N., Plugin A.A., Kornienko Y.H. K voprosu yssledovanyia treshchynostoikosty zhelezobetonnykh plyt bezballastnoho mostovoho polotna [Revising the study of crack stability of reinforced concrete bridge deck slabs]. Budivelni konstruktsii, 72 (2009) 457-464.

[4] Miroshnichenko S.V. Mekhanizm trishchynoutvorennia u plytakh bezbalastnoho mostovoho polotna [Mechanism of crack development in bridge deck slabs]. Zbirnyk naukovykh prats UkrDAZT, 125 (2011) 160-164.

[5] Plugin A.A., Miroshnichenko S.V., Lobiak O.V., Zabiyaka O.A., Lynnyk H.O., Shuba T. Analiz napruzheno-deformovanoho stanu plyt bezbalastnoho mostovoho polotna i prokladnoho sharu pid nymy [Analysis of mode of deformation of bridge deck slabs and the bearing underneath]. Zbirnyk naukovykh prats UkrDAZT, 148(2) (2014) 104-110.

[6] Polymerkompozytsyonnyi prokladnoi sloi pod plytamy bezballastnoho mostovoho polotna [Polymer composite bearing under the bridge deck slabs]. Pamiatka R-773.11. Orhanyzatsyia sotrudnychestva zheleznykh doroh, 2003.

[7] Plugin A.A., Zabiiaka O.A. , Lynnyk H.O. Analiz vplyvu potentsialiv vid strumiv vytoku na utvorennia trishchyn v plytakh bezbalastnoho mostovoho polotna na elektryfikovanykh diliankakh zaliznyts [Analysis of influence of potentials from leakage currents on crack development in bridge deck slabs at electrified rail sections]. Zbirnyk naukovykh prats UkrDAZT, 115 (2010) 75-82.

[8] Zvereva A.S. Polimerkompozytsiinyi prokladnyi shar dlia plyt bezballastnoho mostovoho polotna: problemy ta perspektyvy [Polymer composite bearing for bridge deck slabs: problems and prospects]. Zbirnyk materialiv Vseukrainskoi internet-konferentsii molodykh uchenykh i studentiv, Poltava, 2015, S.50-52.

[9] Miroshnichenko S.V., Partala N.M. Dynamichni vyprobuvannia polimerkompozytsiinoho prokladnoho sharu dlia plyt bezbalastnoho mostovoho polotna [Dynamic tests on polymer composite bearing for bridge deck slabs]. Zbirnyk naukovykh prats UkrDAZT, 155 (2015) 103-110.

[10] Plugin A.A., ArutiunovV.A., Kostiuk T.A., Bondarenko D.A., Starkova O.V. Otsenka vozmozhnosty prymenenyia polyэfyrnoi mykrofybry v hydroyzoliatsyonnykh sostavakh na osnove portlandtsementa [Estimation of possible application of polyester microfiber in waterproof Portland cement-based compositions]. Sovremennyi nauchnyi vestnyk, 32(171) (2013)109−116.

[11] Patent 103280 UA Kompozytsiinyi material dlia remontnykh ta inshykh budivelnykh robit [Composite material for repair and other construction works]. T.A.Kostiuk, V.A.Arutiunov, A.A.Plugin, O.V.Starkova, D.O.Bondarnko. Zaiavl.10.04.2013, opubl.25.09.2013, biul. № 18.

[12] Patent 103852UA Kompozytsiinyi material dlia ekstrennoho remontu ta vidnovlennia betonnykh ta kamianykh sporud [Composite material for emergency repair and refurbishment of concrete and stone buildings]. T.O.Kostiuk, V.A. Arutiunov, A.A. Plugin, O.V. Starkova, D.O. Bondarenko.Zaiavl.12.08.2013, opubl.25.11.2013, biul. №22.

[13] Plugin A.A., Arutiunov V.A., Kostiuk T.A. Hydroyzoliatsyonnye sostavy na osnove portlandtsementa, armyrovannye polymernymy voloknamy: otsenka vozmozhnosty prymenenyia polyefyrnoi mykrofybry [Estimation of possible application of polyester microfiber in waterproof Portland cement-based compositions]. Zbirnyk naukovykh prats UkrDAZT, 138 (2013) 70-77.

[14] Plugin A.A., Kostiuk T.A., Arutiunov V.A. y dr. Rulonnyi kompozytsyonnyi materyal dlia remonta yhydroyzoliatsyy betonnykh, zhelezobetonnykh y kamennykh konstruktsyi y sooruzhenyi [Roll composite material for repair and waterproof concrete,

reinforce concrete and masonry buildings and structures]. Zbirnyk naukovykh prats UkrDAZT, 143 (2014) 103-110.

[15] Kostiuk T.A., Pluhin O.A., Plugin A.A., Arutiunov V.A., Partala N.N., Sukhanova Yu.A., Fisher H.-B. Vlyianye voloknystykh napolnytelei na fyzyko-mekhanycheskye svoistva tsementnykh kompozytov [Influence of fiber fillers on physical and mechanical properties of cement composites]. Zbirnyk naukovykh prats UkrDAZT, 148(2) (2014)32−38.

[16] Plugin A.N., Prokopova I.G., Wild S., Plugin A.A. The Mechanism of Water and Ionic Permeability of Concrete. 10th International Congress of the Chemistry of Cement, 4iv075 (1997)

[17] Plugin A.N., Plugin A.A., Kalinin O.A. Kolloydno-khymycheskye osnovy prochnosty, razrushenyia y dolhovechnosty betona y zhelezobetonnykh konstruktsyi [Colloid-chemical bases of strength, deterioration and durability of concrete and reinforced concrete structures]. Tsement, 2 (1997) 28-32.

[18] Plugin A.N., Wang X., Plugin A.A., Kalinin O.A., Miroshnichenko S.V. The Long-Time Creep and Durability of the Concrete and Reinforced Concrete. 11th International Congress of the Chemistry of Cement, 308 (2003) 1761-1772.

[19] Plugin A.N., Plugin A.A. Kolloydno-khymycheskye osnovy prochnosty y dolhovechnosty betona y konstruktsyi [Colloid-chemical bases of strength, deterioration and durability of concrete and structures]. Stroytelnye materyaly, 631(7) (2007) 68-71.

Authors

Plugin Andrii A., DSc, Prof
Ukrainian State University of Railway Transport (UkrSURT)
Feyerbakh Sq. 7, Kharkiv 61050, Ukraine
www.kart.edu.ua; plugin_aa@kart.edu.ua

Partala Natalia M., engineer, UkrSURT
natabim@mail.ru

Miroshnichenko Serhii V., PhD, UkrSURT
c197.9000@gmail.com

Plugina Alla Yu., engineer, UkrSURT
allaplugina@gmail.com

Zvereva A.S., postgraduate, UkrSURT
farwww@ukr.net

Markiv, T.; Turba, Yu.; Solodkyy, S.

THE INFLUENCE OF POLYPROPYLENE FIBRES ON FRACTURE PARAMETERS OF CONCRETE

1. Introduction

Concrete is one of the most widely used construction material in the world due to its good durability to cost ratio. However, ordinary concrete has limited ductility, low impact and abrasion resistance and low resistance to cracking. The addition of polypropylene (PP) fibres with different shape, length and characteristics into concrete at a certain volume can improve these properties of concrete [1, 2]. The main objective of this research is to determine the effects of fibre properties on fracture parameters and mechanical properties of polypropylene fibre reinforced concrete (PFRC). Fibre type and its orientation in concrete structure, length/diameter ratio, volume of fibre and its tensile strength influence the performance of polypropylene fibre reinforced concrete [3-7]. Fracture parameters of concrete are also very important for determining the design criteria of concrete structures. Optimum solutions related to selection of proper fibre type considering its properties would provide durability advantage, if the fracture parameters are criteria in the concrete mix design.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Portland-slag cement CEM II/A-S 42.5 as cementitious materials, quartz sand with fineness modulus of 1,29 and crushed granite sand (1,25 – 5,0 mm) as fine aggregates, granite gravel (5,0 – 20,0 mm) as coarse aggregate were used for this program. Magnesium lignosulphanate based plasticizer was used in the concrete mixtures to obtain the required slump value. W/C ratio was 0,44, consistency class of concrete mixture was S1 (Slump=18-26 mm).
The mixture proportions of concretes are described in Tab. 1.

Tab. 1:
The mixture proportions

<table>
<tr><th rowspan="4">Mixture identification</th><th colspan="7">Content of ingredients (kg/m³)</th></tr>
<tr><th rowspan="3">Cement (CEM II/A-S 42.5)</th><th colspan="3">Aggregates</th><th rowspan="3">Plasticizer</th><th colspan="2">Fibre</th></tr>
<tr><th colspan="2">Fine</th><th rowspan="2">Coarse</th><th rowspan="2">Ordinary</th><th rowspan="2">With deformed shape</th></tr>
<tr><th>Quartz sand</th><th>Crushed granite sand</th></tr>
<tr><td>R</td><td rowspan="4">350</td><td rowspan="4">435</td><td rowspan="4">255</td><td rowspan="4">1247</td><td rowspan="4">2,45</td><td>-</td><td>-</td></tr>
<tr><td>OF</td><td>1,35</td><td>-</td></tr>
<tr><td>DF</td><td>-</td><td>7,0</td></tr>
<tr><td>OF+DF</td><td>0,675</td><td>3,5</td></tr>
</table>

Ordinary polypropylene (PP) fibre and polypropylene fibre with deformed shape were used to improve deformation characteristics of concrete. PP fibre have been carefully

scattered to provide a uniform distribution in the mixture. Polypropylene fibre with deformed shape were used to improve the polymer-concrete bond, because it is well known, that mechanical bond of ordinary polypropylene (PP) fibre with the cement matrix is rather low. Properties of PP fibres are given in Table 2.

Tab. 2:
Characteristics of fibres

Properties	Value	
	Ordinary polypropylene (PP) fibre	Polypropylene (PP) fibre with deformed shape
Fibre length	12 мм	45 мм
Shape of the section	Round (with diameter 18…20 μm)	Rectangular (1,0×0,5 mm)
Type/form	Micro/monofilament	Macro/ monofilament
Specific weight	0,91 g/cm^3	
Melting point	162 ºC	164 ºC
Autoignition temperature	593 ºC	>550 ºC
Appearence		

2.2. Experimental Process

Samples have been tested according to three-point bend scheme using 200-ton hydraulic press [8]. General view of test device is given in Fig. 1.

Fig. 1: General view of test device

The specimens have been cured for 28 days in the ambient climatic conditions such as temperature of 20±2 ºC and relative humidity of 95%. The specimens were taken out from the curing tanks after 28 days and then central notches were made using a diamond saw [9].
Samples with size of 100x100x400 mm have been used during testing with initial notch of 40 mm in height and 2 mm in width. Initial notch have been formed, using diamond saw [8, 10]. Before testing, two cycles of loading and unloading have been held, which was up to 10 % of the expected maximum load. Samples have been loaded continuously until their fracture with the recording of load-deflection curves by means of computer-aided data acquisition system. An estimate of fracture energy was obtained from the L–d curves according to the RILEM method (work-of-fracture) [8, 10]. All series consisted of four samples. The size of cube specimens for determination of compressive strength was 100x100x100 mm.
Load-deflection curves were plotted on the basis of the obtained results of the specimens` tests (Fig. 3). Physical and mechanical characteristics of concrete (Tab. 3), energy characteristics of fracture (Tab. 4) were calculated.
Shrinkage deformations were determined using special stand with clock type movement gauge through measurement of absolute deformations.

3. Results and discussion

The compressive strength of concretes incorporating different type of fibres is presented in Fig. 2. It should be noted that the compressive strength of concretes incorporating both ordinary PP fibre and PP fibre with deformed shape increases by 17-23% at 28 days of hardening in comparison with reference concrete. Compressive strength of concretes reinforced by the different type of fibres doesn't differ significantly.

Fig. 2: Compressive strength of concretes

Increased values of flexural strength of PP fibres reinforced concrete indicates the positive effect of disperse reinforcement by different type of PP fibres. Unreinforced concrete characterizes with more fragile character of fracture (Tab. 3). The results of researches show that the addition of PP fibre resulted in increase in the flexural elastic modulus by 37, 54 and 97% for concretes with ordinary PP fibre, PP fibre with deformed shape and their combination respectively.
Fig. 3 shows typical load-deflection curves from fracture energy tests. As seen from the obtained results, increased peak load is observed in concretes incorporating PP fibres compared to the reference concrete. The addition of ordinary PP fibre results in increasing peak load by 23% and fracture energy which is confirmed by increase of the area under the load-deflection curve. When PP fibre with deformed shape was added to the concretes, higher ultimate load, larger deflections before failure and 25% higher fracture energy values were obtained in comparison with ordinary concrete as can be seen from Tab. 4. This can be attributed to the formation of strong bonding between PP fibre with deformed shape and cement matrix, better interlocking and crack bridging characteristics.

Fig. 3: Load – deflection diagrams of concrete

The displacement of concrete with long PP fibre with deformed shape was much higher in comparison with concrete containing ordinary PP fibres and as a result, such concrete showed considerable ductility. The enhanced ductility is due to the ability of the PP fibres with deformed shape to block crack development and its propagation, and bridge on cracks in the concrete matrix. Moreover, fibre performance depends on material strength, smoothness of fibre surface, microstructure bond and concrete mix design, especially granular skeleton. Optimization of the above-mentioned factors results in better concrete-fibre interaction and allows developing an efficient mechanism that resists cracking up to failure. According to the Fig. 3, the area under

the load-deflection curve of DF concrete reinforced by long PP fibre with deformed shape was increased. It signifies the higher fracture energy.

Tab. 3:
Physical and mechanical properties of concretes

Mixture identification	Flexural tensile strength f_{ctfm}, MPa	Flexural elastic modulus $E_{tb}\cdot10^{-3}$, MPa	Fragility criteria $X_{tb}\cdot10^{-4}$, m
R	6,77	66,74	208
OF	8,29	91,45	239
DF	7,17	102,68	244
OF+DF	7,91	131,31	225

Combining different types and configurations of fibres, their optimized combinations and dosages can increase the fracture energy both in pre-peak and post-peak zones. The obtained results can be related to the existence of a positive synergy effect between ordinary PP fibres and PP fibres with deformed shape in improving fracture characteristics.

Tab. 4:
Energy characteristics of concrete fracture

Mixture identification	G_i (N/m)	G_F (N/m)	G_I (N/m)	K_i ($MPa\cdot m^{1/2}$)
R	108	336	253	0,55
OF	142	467	366	0,70
DF	164	583	459	0,59
OF+DF	194	551	425	0,70

It should be noted that cracks can appear much earlier, namely at the early stage of structure formation after concrete casting due to the development of shrinkage deformation. These cracks can be invisible, but after applying load, they propagate and can be observed on the surface of concrete. PP fibres are used to reduce or even to avoid this negative phenomenon. The shrinkage deformation of reference concrete and concretes incorporating different types of PP fibres is presented in Fig. 4.

Fig. 4: Total shrinkage of concrete

As it can be seen, in unreinforced concrete (R concrete) and reinforced by ordinary PP fibre (OF concrete) stabilization of shrinkage deformations takes place after 30 and 33 days of hardening respectively and they characterize by the largest relative deformations which reach approximately $3{,}52\cdot10^{-4}$. Stabilization of shrinkage deformation of DF and OF+DF concretes takes place after 24 and 20 days of hardening respectively. Shrinkage deformation for above-mentioned concretes reduces by 45 and 22% respectively in comparison with reference concrete.

4. Conclusions

This study analyses the effect of PP fibre addition in concrete on its physical and mechanical properties. Obtained experimental results have shown that the addition of PP fibre could provide significant contributions to concretes in terms of compressive, flexural strength and fracture energy.

The main conclusions of the study may be summarized as follows:

1. An increase in compressive and flexural strength up to 17-23% and 6-22% respectively could be obtained with the use of PP fibre, when compared to the reference concrete.
2. The fracture energy was also increased with the use of PP fibre, when compared to the reference concrete. Combining different types and configurations of fibres, their optimized combinations and dosages can provide a positive synergy effect between ordinary PP fibre and PP fibre with deformed shape resulting in increase the fracture energy both in pre-peak and post-peak zones.
3. Shrinkage deformation for DF and OF+DF concretes reduces by 45 and 22% respectively in comparison with R concrete.

References

[1] Doroshenko O. YU. Experience of using fibrous concrete in construction/ O.YU. Doroshenko, YU.M. Doroshenko // Collection of scientific works DUTUT: Series "Transport systems and technologies". - Whip 24. - K .: DIE. - 2014 - pp. 5-11.

[2] Ding Y, Zhang Y, Thomas A. The investigation on strength and flexural toughness of fibre cocktail reinforced self-compacting high performance concrete. Constr Build Mater 2009; 23:448–52.

[3] Korotkikh D.N. Dispersed reinforcement of the concrete structure under multilevel cracking / D.N. Korotkikh // Building materials. - 2011. - №3. - P. 96-99.

[4] Stechishin M.S. Self-compacting fibrous concrete / M.S. Stechishin, O.R. Poznyak // Collected scientific papers Sworld on the materials of the international scientific and practical conference. - 2014. - P. 39. - № 2. - P. 45-49.

[5] Solodkyy S, Turba Y. Improvement of the fracture crack resistance of the dispersion-reinforced concrete//19.Iinternationale Baustofftagung. IBAUSIL. – Weimar, 2015. – Band 2. – P.2-1075-2-1082.

[6] Solodkyy S.Y., Turba YU.V. Experimental-statistical modeling of fracture resistance of concrete reinforced with polypropylene fibers // Bulletin of the

National University of Lviv Polytechnic. The theory and practice of construction. - Lviv, 2015. - №823. - P. 301-305.

[7] Solodkyy, S., Markiv, T., Sobol, K., Hunyak, O. (2017). Fracture properties of high-strength concrete obtained by direct modification of structure. In MATEC Web of Conferences (Vol. 116, p. 01016). EDP Sciences.

[8] Solodkyy S.Y. Fracture resistance of concrete on modified cements. Monograph. - L.: Publishing house NU "LP". - 2008 – 144 p.

[9] DSTU B V.2.7-214: 2009 Building materials. Concrete. Methods of determining the strength of control samples. - K .: Minregionstroy of Ukraine. - 2010 - 43 p.

[10] DSTU B V.2.7-227: 2009 Building materials. Concrete. Methods of determining the characteristics of fracture resistance (fracture toughness) under static loading. - K .: Minregionstroy of Ukraine. - 2010 - 24 p.

Autors:

Dr.-Ing. Taras Markiv — taras.y.markiv@lpnu.ua
Lviv Polytechnic National University
S. Bandera Str., 12
79013 Lviv, Ukraine

Yurii Turba — yura_turba@ukr.net
Lviv Polytechnic National University
S. Bandera Str., 12
79013 Lviv, Ukraine

Prof. Dr. -Ing. hab. Serhiy Solodkyy — s.solodkyy@ukr.net
Lviv Polytechnic National University
S. Bandera Str., 12
79013 Lviv, Ukraine

Tolmachov, S.M.

PECULIARITIES OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF ROAD CEMENT-CONCRETE WITH MODERN ADDITIVES

1. Introduction

The main complex indicator for road cement-concretes is durability. The concept of durability includes not only strength, but also frost resistance, as well as corrosion resistance.To increase the durability in the composition of road concrete superplasticizers and air-entraining additives are introduced. At the same time air-entraining additives should provide about 4...6 % of air into the concrete mix. It is known that the involvement of additional air leads to a decrease in the strength of concrete [1]. The smaller the air bubble size, the smaller the reduction in strength. Therefore, it is necessary that air bubbles be the same in size, and their diameter is not more than 1 μm. The introduction of only superplasticizers or only air-entraining additives leads to the formation of pores of different diameters. Probably, the use of a complex of mineral and chemical additives will improve the structure of concrete, primarily the pore, and increase the durability of road concrete.

2. Relevance

In the last century the structure of heavy cement concretes was represented as a system that consists of cement, sand, gravel, water and plasticizer.

For concretes that work in special conditions, some chemical additives of a different purpose were added to this system. These are additives that have a water repellent, slowing, accelerating and other action. Later in the heavy concretes began to introduce more and more additives, which modified the structure and gave special properties to concrete. Modern concrete transport purposes, which include road concretes, contain in their composition superplasticizer, air-entraining additives, finely dispersed fillers, fiber. The effectiveness of the action of each of these additives is sufficiently well studied by different scientists [2 – 5]. At the same time, in spite of separate scientific publications devoted to the effect of additive complexes, their influence on the properties of concrete mixtures and concrete has not been studied enough. Therefore, studies in this area are relevant.

3. Experimental Program

3.1. Objective of the study

Objective of the study is to evaluate the effectiveness of the application of complexes chemical and mineral additives in road concretes.

3.1. Raw Materials

The following materials were used in the studies: cement class CEM 42.5 without mineral additives, quartz sand of an average particle size of 0.16-2.5 mm, crushed granite fractions 5-10 mm and 10-20 mm. The concrete mix contained: cement - 350 kg/m^3, sand - 610 kg/m^3, crushed stone - 1290 kg/m^3 at W/C = 0.4. Chemical additives: superplasticizer Muraplast Fk 59 (SP) - 0.5 % by weight of cement and air-entraining additive Air 202 0.1 % by weight of cement. Mineral additives: microsilica (MS) – 7 % of the mass of cement; polypropylene fiber (PF) (fiber diameter 50 μm, fiber length 12 mm) - 1 kg/m^3.

4. Results and Discussion

Previously, it was shown, which can lead to simultaneous action of chloride salts and variable freeze-thawing [6]. The permeability of the walls of air pores, additionally involved in concrete, leads to the crystallization of salts inside the pores. This is an additional factor leading to the destruction of concrete. Therefore, reducing the size of pores, reducing their permeability is an actual problem that can be solved with the use of a complex of additives.

Despite the maximum water-cement ratios recommended by EN 206 depending on load classes, it is known that high durability requires a high density of concrete [7]. Therefore, it should not only lower the W / C, but also reduce the total porosity of concrete. But at the same time, the required amount of additional air entrainment must be ensured [8].

Studies have shown that the amount of air entrainment depends on the complex of additives used (Tab. 1).

Tab. 1:
Effect of additive complexes on air entrainment

Complex	Air entrainment, %
-	1,8
SP	2,6
Air	4,4
SP+Air	5,0
MS	1,4
SP+MS	2,0
SP+MS+Air	4,4
SP+MS+PF	4,4
SP+Air+MS+PF	6,6

The content of air entrained in concrete without additives is 1.8 %. When introducing a superplasticizer or air-entraining admixture into the concrete, the air content increases to 2.6 % and 4.4 %, respectively. Complex superplasticizer + air-entraining additive increases the air content up to 5 %. The introduction of microsilica leads to a reduction in the amount of entrained air separately and in concretes with additive complexes.

It is established that polypropylene fiber has good air-entraining ability and its application can provide air content at the same level as air entraining additive. Simultaneous application of the complex, including all the additives considered, leads to air entrainment, which exceeds the limiting value.

Important for road concretes is the change of the content of entrained air in time. This allows you to determine the maximum transport time for the concrete mix. Studies have shown that the smallest reduction of the content of entrained air corresponds to compositions that contain polymeric fiber (Abb. 1).

The carried out optical-microscopic studies showed that the use of additive complexes, which include a superplasticizer, air-entraining additive and microsilica, makes it

possible to form a uniform porous structure of concretes. Microsilica disperses large air bubbles and promotes the formation of small pores.

Abb. 1: Air entraining in a concrete mix in time
1) SP + Air (0,1 %); 2) SP + PF; 3) SP + PF + Air (0,07 %)

Polymer fiber is also capable of grinding large air bubbles, which leads to the appearance of even smaller pores (Abb. 2, a) than in the case of using an air-entraining additive (Abb. 2 b).

Studies were carried out of the technological properties of concrete mixtures and physico-mechanical properties of concretes with additive complexes (Tab. 2). They showed that the segregation of concrete mixtures did not exceed 0.3%.

a b

Abb. 2: Optical-microscopic image of the structure of concrete with different additives (x32 magnification)
a) SP + MS + Air; b) SP + MS + PF

Tab. 2:
Technological properties of concrete mixtures and operational properties of concretes with different additives

№	Indicators	Complex of additives			
		SP + MS +PF +Air	SP+MS + PF	SP+ PF	SP+Air
1	Air-entraining, %	6,4	4,0	4,7	4,8
2	Segregation of the mixture, %	0	0	0,2	0,3
3	Compressive strength of concrete, MPa	42,3	53,0	48,6	45,1
4	Density of concrete, kg/m^3	2340	2430	2380	2340
5	Wearing value, g/cm^2	0,30	0,18	0,25	0,3
6	Water uptake of concrete, % by weight	2,8	1,5	2,2	2,2

*the class by mobility of concrete mixtures corresponded to S1

The segregation of concrete mixtures was evaluated by the mortar separation of concrete mix (dissolution of the concrete mix into a mortar mix and a coarse aggregate). Separation was not observed in concrete mixtures with a complex of additives containing microsilica. The greatest strength was noted in concretes containing a complex of additives : SP + MS + PF. In this concrete, the lowest content of entrained air, the highest density and the lowest water uptake and wearing value. The increase in the amount of air entrained by the air-entraining admixture by 0.8 % leads to a decrease in strength by 15 %. The density decreases, water uptake and wearing value increase.

It should be noted that the same increase in the content of entrained air due to the fiber leads to a reduction in the strength of concrete by only 8 %. This confirms the microscopy data on the formation in such concretes of a shallower and uniform porosity, which less affects the reduction in strength. It is also interesting that the strength of concrete can be reduced by 8...15 % for each percent of the air involved [9]. In the studies of other authors it was shown that the reduction in strength due to air entrainment does not exceed 5 % for each additional percent of air.

The effect of complexes of chemical and mineral additives on the increase of frost resistance was shown earlier [6].

One of the principles of the correct choice of a pavement design is that the elastic modulus should increase from the lower layer to the upper layer. However, the difference in the modulus of elasticity between adjacent layers should not be very large. This is especially important if we consider that modern technologies for the construction of highways offer different designs. For example, the construction of asphalt pavement on the basis of cement concrete. Or technology white topping - construction of cement concrete pavement on the basis of asphalt. The magnitude of the modulus of elasticity can be regulated with the help of modern additives. It should be taken into account that the magnitude of the modulus of elasticity of cement concrete increases with time. In addition, it depends on the method of compaction of the concrete mixture.

Studies carried out on concretes, which included various additives and which were compacted in different ways, showed that the modulus of elasticity depends on various factors.
For example, the modulus of elasticity of pressed cement concrete without additives is equal to:
- cement consumption 120 kg / m^3
14 days E_{el} = 1700 MPa; 28 days E_{el} = 2180 MPa; 60 days E_{el} = 2700 MPa
- cement consumption 160 kg / m^3
14 days E_{el} = 2450 MPa; 28 days E_{el} = 2800 MPa; 60 days E_{el} = 3200 MPa
- cement consumption 200 kg / m^3
14 days E_{el} = 3000 MPa; 28 days E_{el} = 3300 MPa; 60 days E_{el} = 3700 MPa

The modulus of elasticity of cement-concretes without additives that were compacted by vibration is equal to:
- cement consumption 120 kg/m^3
14 days E_{el} = 2700 MPa; 28 days E_{el} = 3280 MPa; 60 days E_{el} = 4000 MPa
- cement consumption 160 kg/m^3
14 days E_{el} = 3750 MPa; 28 days E_{el} = 4300 MPa; 60 days E_{el} = 5100 MPa
- cement consumption 200 kg/m^3
14 days E_{el} = 4250 MPa; 28 days E_{el} = 5100 MPa; 60 days E_{el} = 6200 MPa

Obviously, that an increase of cement consumption from 120 kg/m^3 to 200 kg/m^3, the modulus of elasticity increases by 55...75 %. The use of vibrocompression instead of pressing also allows to increase the modulus of elasticity by 50...60 %.
The introduction of a superplasticizer into the composition of the concrete makes it possible to reduce the elastic modulus at the age of 28 days:
- cement consumption of 120 kg/m^3 - by 10...15 %
- consumption of cement 160 kg/m^3 - by 18...20 %
- cement consumption of 200 kg/m^3 - by 23...25 %

The use of microsilica, in contrast to the superplasticizer, increases the modulus of elasticity of concrete. For example, a complex of additives, which includes a superplasticizer and microsilica leads to an increase the modulus of elasticity of concrete by 20 ... 30%, compared to concrete containing only a superpasteurizer. With increasing cement consumption, this difference increases.

The modulus of elasticity of concrete can be reduced by introducing polypropylene fiber. Studies have shown that the complex of additives, which includes 1 kg/m^3 of polypropylene fiber and 0.5% superplasticizer, leads to a decrease the elastic modulus to 15 % compared to concrete containing only superplasticizer.

5. Conclusions

Increase the durability of road concrete can involve the necessary amount of air. The use of complexes consisting of chemical and mineral additives allows to regulate the content of the involved air and to ensure its safety in time.

The use of additive complexes allows to modify the structure of concrete, which significantly improves the properties of concrete mixture and concrete.

By changing the composition of the additive complexes, it is possible to control the deformative characteristics of cement concretes.

References

[1] Л.М.Добшиц, И.Г.Портнов, В.И.Соломатов Морозостойкость бетонов транспортных сооружений // Москва, изд-во МИИТ .- 1999.- 236с.

[2] P.-C.Aïtcin High-Performance Concrete Université de Sherbrooke, Québec, Canada, E & FN SPON An Imprint of Routledge London and New York, 2004.- 591p.,

[3] A.M. Neville, J.J. Brooks CONCRETE TECHNOLOGY Second Edition. - Library of Congress Cataloging-in-Publication Data Neville, Adam M. Concrete technology / A.M. Neville, J.J. Brooks. — 2nd ed. p. cm. Includes bibliographical references and index. ISBN 978-0-273-73219-8 (pbk.) .- 443 p.,

[4] Michael A. Caldarone High-Strength Concrete -First published 2009 in the USA and Canada by Taylor & Francis 270 Madison Avenue, New York, NY 10016, USA . - ISBN 0-203-96249-4 M aster e-book ISBN . – 252 p.,

[5] О.В.Кононова, Л.М.Добшиц Бетоны с минеральными добавками // Йошкар-Ола.- изд-во ПГТУ.- 2014.- 168 с., А.М.Шейнин Цементобетон для дорожных и аэродромных покрытий // М.: .- Транспорт.- 1991г. – 151 с.

[6] Tolmachov S.N. Research of Road Concrete Stability under Frosty-salt Influence / S.N. Tolmachov // 19 Internationale Baustofftagung, 16-18 September 2015, Bundesrepublik Deutschland: Tagungsbericht. - Weimar, 2015. - Band 2. - P. 2-1159 – 2-1165.

[7] И.Штарк Долговечность бетона. / Штарк И., Вихт Б. – 2004.- Киев.- изд-во Оранта.- 301 с.

[8] С.В.Эккель Некоторые предложения по дополнению действующих стандартов на дорожный бетон // Технологии бетонов .- № 7-8.- 2016 .- с.50-59

[9] Толмачев С.Н., Бражник А.В. Снижение прочности бетона при введении воздухововлекающих добавок в бетонную смесь // сб. трудов III Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы строительства и жизнеобеспечения: безопасность, качество, энерго- и ресурсосбережение» .- Якутск. Северо-Восточный федеральный университет им. М.К.Аммосова.- 3-4 марта 2014г.- 500с.- С.369 - 373

Autor:

Doctor of Technical Sciences, Professor
Sergey M. Tolmachov Tolmachov.serg@gmail.com
Kharkov national automobile und highway university
The department of production engineering of road building materials and chemistry
st. Yaroslava Mydrogo, 25
61002 Kharkiv, Ukraine

Trykoz, L., Rachkovskyi, A.

UNTERSUCHUNGEN ELEKTRISCHER EIGENSCHAFTEN BETONS MIT POLYMERZUSATZSTOFFEN

1. Einleitung

Eine der Ursachen, die die Zerstörungen Betons und Stahlbetons hervorrufen, ist die Korrosion wegen der Einwirkung des elektrischen Stroms. Der elektrische Strom wirkt sowohl auf die Baukonstruktionen, die ausgerechnet mit der Stromquelle verbunden sind, als auch auf die Bauwerke, die im Wirkungsbereich von abirrenden Strömen und Leckströmen (die Bauten und Bauwerke neben dem Elektrotransport der Städte und Industriebetriebe) liegen. In seinem elektrischen Widerstand ist der Beton ein sehr inhomogener Baustoff. Den höchsten Widerstand zeigen die Betonzuschläge (Schotter, Sand). Den niedrigsten Widerstand weist die Elektrolytlösung in den Poren des Zementsteins auf. Diese Werte können eine Differenz von 10^6 betragen. Die Inhomogenität des Stahlbetons zeigt sich auch im Charakter der Leitfähigkeit. Die Stahlbewehrung hat dabei einen elektronischen Leitwert. Für Beton ist aber der ionische Leitwert kennzeichnend.

Der elektrische Strom ist die Ursache des Elektrolysenprozesses. Die Folge des Prozesses ist die Anodenauflösung des Bewehrungsstahls. Die Bewehrung im Beton ist im Passivzustand. Die Bewehrung im Beton ist im Passivzustand. Die größten Zerstörungen des Stahlbetons treten bei der Wirkung des Gleichstroms auf, falls der Wert des Gleichstroms dabei höher als ein Grenzwert (höher als 0,06 $А/м^2$) ist. In der Praxis wird nur eine geringe Anzahl von Stahlbetonelementen unter schädlichen Bedingungen des Stroms betrieben. Die überwiegende Mehrheit der Bauwerke wird unter den Bedingungen der Beeinflussung von Fremd- und Abströmen betrieben. Die Werte von abirrenden Strömen und Leckströmen sind sehr niedrig, aber die Laufzeit der Einwirkung ist länger. Unter der Wirkung einer geringen und einer dauerhaften Potentialdifferenz verlaufen Ionendiffusion im Porenraum des Zementsteins, die Abführung der Hydratationsprodukte und die Auflösung der Neubildungsprodukte des Zements. Die Folge dieses Prozesses ist die Störung der Korrelation zwischen den positiv und negativ geladenen Oberflächen. Diese Folgen initiieren die Entstehung von elektrostatischen Abstoßungskräften und rufen den Start der Zerstörung des Betons hervor. Als Schutz vor der Elektrokorrosion dient eine bestimmte Wertzahl des elektrischen Einheitswiderstands des Betons. In diesem Fall ist die Prävention ein Ziel der Schutzmethoden von physikalisch-chemischen Prozessen im Beton infolge der Wirkung von Strom. Die verbreitetste Methode ist die Zugabe hydrophobischer Zusatzstoffe in die Betonmischung. Diese Stoffe rufen die Auflandung der Poren hervor und verhindern die Ionenbewegung infolge der Wirkung der Potentialdifferenz.

In der Reihe von Schutzmaßnahmen vor der Elektrokorrosion des Betons sind verschiedene Varianten bekannt. Laut des Beitrags [1] führte die Zugabe 1% des Naturlatex zur Erhöhung der Festigkeit und Undurchlässigkeit Betons gegen aggressive Korrosionsmedien. Zwei Arten von Polymerlatex wurden im Beitrag [2] beschrieben. Der Butyllatex hat keine aktiven funktionellen Gruppen in seinen Polymerketten. Dadurch hüllt er die Oberfläche der Kristallhydrate mit einer Membran ein und füllt die Risse und Poren des Zementsteins auf. Der Styrollatex hat aktive

funktionelle Gruppen, die mit den Hydratationselementen des Zements reagieren und ein Raumsystem einer höheren Festigkeit bilden können. Nach den Daten der Autoren [3] zeigen auch die Abfälle der Latexfarbe verbesserte Verarbeitungseigenschaften und die Dauerhaftigkeit des Betons auf, während der Beton die genügend niedrige Festigkeit 20 MPa behält. Die Menge der Latexfarbe von 12 l/m^3 der Betonmischung reduzierte die Tiefe der Penetration um 10%. Die Modifikation von Zementmörteln mittels wasserlöslicher Polymeren kleiner Mengen wurde im Beitrag [4] dargestellt. Mittels einer elektronenmikroskopischen Untersuchung wurden die Polymerbrücken zwischen den Schichtkristallen $Ca(OH)_2$ ermittelt. Hiermit dringen die Polymere in die formierende Struktur des Zementsteins ein mit der Erhöhung seiner Festigkeit und Wasserdichtigkeit.

2. Versuchsdurchführung

Für die Forschung der Veränderungen der Festigkeit und des elektrischen Widerstands bei dem Einbringen des Polymerzusatzes wurden die Probewürfel mit dem Ausmaß von 100×100×100 mm aus einem normalen Portlandzement, Sand, Schotter und Wasser hergestellt. Als ein organischer Zusatzstoff wurde eine wasserlösliche Bitumenemulsion benutzt. Das Verhältnis von Komponenten ist in der Tabelle 1 dargestellt.

Tab. 1:
Das Verhältnis der Komponenten in den Probewürfeln

Komponente, kg/m^3	Nummer der Musterserie	
	1	2
Zement	270	270
Sand	710	710
Schotter	1210	1210
Wasser	180	--
Bitumen	--	180
Wasser/Zement	0,6	0,6

Nach der Lagerung 7, 14 und 28 Tage in den Normalbedingungen wurde die Druckfestigkeit der Probewürfel nach [5] festgestellt. Der elektrische Widerstand der Probewürfel wurde auch nach einer Zweipolmethode gemessen. Die Messungen wurden zwischen zwei gegenüberliegenden Würfelflächen durchgeführt, die bei dem Formen vertikal waren (Abb. 1).

1 – Probewürfel; *2* – Kupfersulfatelektrode

Abb. 1: Das Schema für die Messung elektrischen Widerstands

Für die Messung des elektrischen Widerstands wurden die Kupfersulfatelektroden benutzt. Die Kupfersulfatelektrode wird aus dem Schwamm mit dem Durchmesser von 30 mm und mit einer Dicke von 10÷15 mm hergestellt, der an eine Kupferpolplatte anstoßt, die einen gleichen Durchmesser und eine Dicke von 1÷2 mm hat. An diese Platte ist ein Leiter angelötet, der an ein Messgerät angeschlossen ist. Der Schwamm wird mit gesättigter Lösung des Kupfervitriols $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ durch das Eintauchen in die Lösung durchgetränkt. Die Durchtränkung wird nach allen 2÷3 Messungen wiederholt. Bei der Messung werden die im Kupfervitriol durchgetränkten Elektroden an die gereinigten Würfelflächen fest und ständig angepresst. Die Messungen werden bei dem Gleichstrom durchgeführt. Die Angaben der Messung werden 10 Sekunden später nach dem Stromkreisschluss (das Anpressen von Elektroden) abgelesen. Nach dem Ablesen der Daten wird die Polarität gewechselt (Die Elektroden werden umgestellt) und die Messung wiederholt. Als Einzelwert des elektrischen Widerstands des Probemusters wird ein Minimalwert von den zwei Werten angenommen, die bei der Gegenpolarität gemessen wurden. Als Einzelwert des elektrischen Widerstands der Serienmuster wird das arithmetische Mittel der Widerstand aller Muster der Serie angenommen. Der elektrische Widerstand wurde mit dem digitalen Messgerät DT9208A gemessen. Die technischen Daten des Geräts entsprechen folgenden Forderungen: Eingangswiderstand 10 MOhm; Untergrenze des Messbereichs 200 MOhm; Obergrenze des Messbereichs 200 MOhm; Abweichung 0,8%.

3. Ergebnisse und Diskussion

In der Tabelle 2 werden die Ergebnisse der Messungen der Festigkeit und des Einheitswiderstands dargestellt.

Tab. 2:
Festigkeit und Einheitswiderstand von der Serie der Muster

Lagerzeit von Betonmustern	Einheitswiderstand, kOhm/cm	Druckfestigkeit, MPa
Beton ohne Zusätze		
7 Tage	3,4	11,2
14 Tage	4,6	11,5
28 Tage	5,8	18,2

Beton mit Bitumenemulsion		
7 Tage	2,7	6,6
14 Tage	6,1	7,5
28 Tage	7,5	16,6

In der Tabelle 2 kann man sehen, dass sich die Festigkeit genauso wie der Widerstand der beiden Serien von den Prüfmustern erhöht. Aber der elektrische Widerstand des Betons ohne Zusätze im Alter von 7 Tagen ist höher als mit dem Zusatz. Es wurde festgestellt, dass das Einbringen der Bitumenemulsion den Vorgang der Strukturbildung des Betons dämpft. Das heißt, in den Poren des Betons bleibt mehr Wasser als im Beton ohne Zusatz, was insgesamt zur Reduzierung elektrischen Widerstands von Mustern führt. Die Betonfestigkeit der Prüfmuster mit dem Zusatzstoff ist dabei fast zweimal so niedrig. Auf diese Weise erfolgt die Wirkung des Zusatzes auf die Bildung der Hydratationsprodukte des Zements. Nach 14 Tagen der Lagerung ist der elektrische Widerstand der Prüfmuster mit der Bitumenemulsion schon höher als der Widerstand des Betons ohne Zusatz und ist zweimal so groß zum 28. Tag. Die Festigkeit erreicht zu dieser Zeit die Festigkeit des Betons ohne Zusatzmittel und ist erst 10% niedriger. Diese Festigkeit ist genug für die Herstellung der Erzeugnisse verschiedener Zweckbestimmungen.

4. Zusammenfassung

Wie die Untersuchungen zeigen, kann der Ersatz von Anmachwasser durch die wässrige Bitumenemulsion den spezifischen elektrischen Widerstand der Probewürfel nach 28 Tagen Lagerzeit 2,2-mal so hoch machen. Die eingebrachte Emulsion bremst den Vorgang des Festigkeitszuwachses von Beton ähnlich der Wirkung eines Plastifiziermittels und eines Hydrophobiermittels. Die Beschleunigung der Erhärtung und Festigkeitssteigerung von Beton mit Zusatzstoffen kann mit Hilfe von der Wärme- und Dampfbehandlung erzielt werden.

Somit wird die Möglichkeit der Produktion von Beton- und Stahlbetonerzeugnissen mit verbesserten elektrophysikalischen Eigenschaften ermittelt. Ein solches Material kann für die Produktion von Eisenbahnschwellen aus Stahlbeton eingesetzt werden. Die Benutzung von diesen Stahlbetonschwellen verbessert den Isolationswiderstand der Gleisstromkreise und erhöht die Zuverlässigkeit der Beförderungsvorgänge. Die Produktion von anderen Konstruktionen aus diesem Beton (Fundamente, Pfähle, Freileitungsmasten) reduziert die Wirkung von abirrenden Strömen und Leckströmen auf die Entwicklung der Korrosionsvorgänge in den Bauwerken der Eisenbahn und erhöht ihre Dauerhaftigkeit.

Literatur

[1] Remya, V.; Koshy, H. E.: *Natural polymer as waterproofing compound in cement concrete*, International Journal of Modern Trends in Engineering and Research 3 (2016) 12, S. 128-134.

[2] Wang, M.; Wang, R.; Yao, H.; Farhan, S.; Zheng, S.; Wang, Z.; et al.: *Research on the mechanism of polymer latex modified cement*, Construction and Building Materials 111 (2016), S. 710–718.

[3] Almesfer, N.; Ingham, J.: *Effect of waste latex paint on concrete*, Cement and Concrete Composites, 46 (2014), S. 19–25.

[4] Knapen, E.; Van Gemert, D.: *Polymer film formation in cement mortars modified with water-soluble polymers*, Cement and Concrete Composites 58 (2015), S. 23–28.

[5] ISO 1920-4:2005 Testing of concrete — Part 4: Strength of hardened concrete.

Ansprechpartner

Prof. Liudmyla Trykoz
Ukrainische Staatliche Universität für Eisenbahnverkehr,
Feuerbachplatz, 7
61050 Charkiv, Ukraine
E-mail: lvtrikoz@ukr.net
Dr.-Ing. Alexander Rachkovskiy
Nationale Universität für Bauwesen und Architektur,
Str. Sumskaja, 40
61002 Charkiv, Ukraine
E-mail: rachkovskiy.alex@rambler.ru

Wang, P. M., Zhao, G. R., Zhang, G. F.

Diversity of pores in cement mortars modified by redispersible polymer powders under X-ray tomography

1. Introduction

Redispersible polymer powder is one of the most important raw materials in dry mix mortars which is constituted by core polymer particle and protective colloid PVA shell[1,2] and cement mortars modified by it usually classified into polymer modification of polymer cement concrete[3,4]. Many properties of cement mortars, such as rheology, flexibility, durability, had been changed after redispersible polymer powders being added[5–9].
Silva et al[10] found that porosity and average pore diameter of cement mortars had been improved by EVA redispersible powders which similar to EVA latex dispersion by Ohama et al[11]. These effects had also been found in cement mortars modified by many other redispersible polymer powders[12,13]. Although these research had showed the same results, there were some defects for MIP when used in cement-based materials[14]. Furthermore, this traditional method could not provide information about 3D shapes and connectivity of pores as X-ray microtomography[15–17].
Therefore, we has firstly made an investigation with X-CT to study the effects of SBR redispersible powders on pores in cement mortars at early ages and analyze the diversity by comparison to pores in cement mortars modified by EVA and E/VA/VE redispersible powders under the same method.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Portland cement (type P.Ⅱ 52.5R according to Chinese National Standard GB 175-1999) was used in this research and the chemical compositions of the cement were indicated in Tab. 1. The sand used here was Chinese National Standard Sand according to ISO 679. Styrene-butadiene rubber(SBR) redispersible powders which

was known as Axilat PSD150 with its MFT(Minimum film forming temperature) being 7℃. The mixing water was tap water.

2.2. Experimental Process

Mortar samples(40mm×40mm×160mm) were prepared with SBR powders according to GB/T 17671-1999(CHN Standard: method of testing-determination of Strength ISO) under a constant water/cement ratio of 0.4, a constant sand/cement ratio of 3, a constant polymer/cement ratio of 0.1(by mass). SBR powders were first mixed with cement and then standard sand, with tap water last being added. Samples were cured for 1day, 3days, 7 days under environmental condition of 20±2℃ and (60±5)% RH after being demoulded at 1st day.

Tab. 1:
Chemical composition of P•Ⅱ52.5R Portland cement

	Chemical composition(%)			
P.Ⅱ 52.5R Portland cement (GB 175-1999)	SiO_2	20.8	Na_2O	0.21
	CaO	65.2	TiO_2	0.22
	Al_2O_3	4.99	MnO	0.05
	Fe_2O_3	3.22	ZnO	0.10
	SO_3	2.22	SrO	0.13
	MgO	1.14	IL	1.06
	K_2O	0.66		

In order to investigate 3D shapes of pores in cement mortars modified by SBR redispersible powders, a laboratory X-ray computed tomography (Nikon XTH320) was employed and 3000 contiguous grayscale images were made for the 3D reconstruction by the Software(VG Studio 3.0). The process of 3D image reconstruction and analysis were followed the article [15]. To avoid edge effects and minimizing calculation, a region of interest (ROI) was selected from an irregularity mortar sample and a cubic volume of interest (VOI) was obtained such as Fig.1.

Fig. 1: the process of 3D image reconstruction

The physical dimension of an irregularity mortar sample was 10mm and the physical dimension of a cubic ROI was $4mm^3$ (similar like samples for MIP tests). The GSV histogram (grayscale intensity) for VOI and corresponding porosity-threshold dependency curve could be obtained automatically from the software and simultaneously checked by the colored pore edges through 2D VOI images shown in Fig.1. The average 3D pixel in this study was 12μm/voxel. (Note that: Fig.1 was only an example). After 3D reconstruction images completed, all phases in the cubic cell ($4mm^3$) were diluted to the maximum transparency with only pores being left. The left pores were firstly classified into 10 sections from $0mm^3$ to $0.05mm^3$ with an average gap of $0.005mm^3$ according to the volume gap, then dyed with rainbow color but volumes above $0.05\ mm^3$ kept one same color.

3. Results and discussion

Tab.2 showed quantitative results from tomographic analysis of blank mortars and cement mortars modified by SBR powders at different curing ages (1day, 3days, 7days) and Fig.2 demonstrated the 3D reconstruction images of pores respectively. It could be obviously seen that both porosity and average pore diameter had totally been increased by SBR powders during the whole curing ages. These results were highly agreed with previous investigations under the MIP method[10–13] as the enlargement of redispersible polymer powders on pore structures. Moreover, there were gaps among the data comparatively, porosity of blank mortars merely 5.5%, 5.9%, 6.2% at 1d, 3d, 7d, while 8.8%, 9.2% and 10.1% of mortars modified by SBR powders respectively. The same situations had also been presented in the trend of average pore diameter and mean pore diameter.

Mean sphericity(MS) could be used as a feedback of the connectivity of pores as its shape implying spherical morphology when MS getting close to 1. Pores in cement-based materials could be commonly classified into 4 kinds based on shapes: closed pores, blind pores, cross-linked pores and through pores (Fig.3)[18]. Consequently, MS of cement mortars getting close to 1 represents closed pores and blind pores prevailing among the pores while it getting close to 0 represents cross-linked pores and through pores dominant among the pores which might be understood as the good connectivity of pores.

MS of blank mortars of 0.66, 0.68, 0.71 at different curing ages(1day, 3days,7days) had implied that there were more closed pores and blind pores in blank mortars.

And there were more cross-linked pores and through pores in cement mortars modified by SBR powders based on MS only 0.52, 0.50, 0.51 accordingly. This explanation has been well proved by the 3D reconstruction images of pores in Fig. 2. It could be seen that the shape of pores in blank mortars almost presented sphere-like whenever the curing ages, while the "non-sphere" trend of pores in mortars modified by SBR powders became increasingly obvious during the curing ages. It might also be found that there are less pores in blank mortars compared to pores in mortars modified by SBR powders, which could be suitable for the enlargement of redispersible polymer powders on pore structures of cement mortars mentioned above. Here, the conclusion might be given that the connectivity of pores in cement mortars modified by SBR powders was better than pores in blank mortars.

The notification should be given that there are some pores distributed near the cubic ROI walls which were artificially cut through during the ROI extracted process and left only the three-dimensional black holes. Hence, the amount of blind pores, cross-linked pores and through pores in cement mortars could not be calculated here.

Tab. 2:

Quantitative results from tomographic analysis [%](v/v)

Curing age	Porosity by volume(%)	Average pore diameter[μm](Vol)	Mean pore diameter[μm](Vol)	Mean sphericity
1st day-Blank	5.5%	3.5	3.3	0.66
1st day-SBR	8.8%	7.5	4.1	0.52
3rd day-Blank	5.9%	3.8	3.5	0.68
3rd day-SBR	9.2%	8.3	4.5	0.50
7th day-Blank	6.2%	4.1	3.7	0.71
7th day-SBR	10.1%	8.8	4.7	0.51

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Fig. 2: 3D reconstruction images of blank mortar and cement mortars modified by SBR powders under different curing ages: a) and b) 1st day; c) and d) 3rd day; e) and f) 7th day;

Fig. 3: classification of pores in cement-based materials

(a) (b)

(c) (d)

Fig. 4: Diversity of pores in cement mortars modified by different redispersible polymer powders under quantitative analysis of X-CT: a) porosity; b) average pore diameter; c) mean pore diameter; d) mean sphericity;

To get further insight on the diversity of pores in cement mortars, we had made a comparison between 3D data of pores in this article and those in another article under

the same method. Generally, the enlargement of E/VA/VE powders on porosity, average pore diameter and mean pore diameter of pores in cement mortars were far more than those of EVA powders and SBR powders. As the smallest porosity and average pore diameter found in blank mortars, the enlargement of EVA powders and SBR powders were quite equal with a little gap between them(Fig.4a and Fig.4b). Unlike the trends of porosity and average pore diameter, the mean pore diameter of cement mortars modified by EVA powders showed an inversely higher than that in cement mortars modified by SBR powders(Fig.4c). Based on the inverse relationship between mean sphericity and connectivity, it was implied that the lowest connectivity of pores was found in blank mortars and there were indeed some differences among polymer powders as the enlargement order of connectivity following(Fig.4d): E/VA/VE＞SBR＞EVA.

4. Conclusion

The research reported an initial attempt to investigate the effects of SBR redispersible powders on pore structures of cement mortars under X-ray computed tomography. The results showed that three characteristics of pore structures (porosity, average pore diameter, mean pore diameter) had all been increased by SBR redispersible powders at early age(1～7days). MS of pores in blank mortars were higher than that of cement mortars modified by SBR redispersible powders accordingly which could be understood that the connectivity of cement mortars had been increased by SBR redispersible powders as well.

There was indeed a diversity of pores in cement mortars among different redispersible polymer powders. Compared to EVA powders and SBR powders, there was a biggest enlargement of E/VA/VE redispersible powders on porosity, average pore diameter and mean pore diameter while SBR the weaker and EVA the weakest. Based on the opposite relationship between MS and connectivity of pores, the best enlargement on connectivity of pores was found in cement mortars modified by E/VA/VE redispersible powders while the worst also found in cement mortars modified by EVA redispersible powders.

Acknowledgements.

This work was supported by Sino-Germany Scientific Fund(GZ 1290) and National Natural Science Fund of China(51102182) and the 13th Five-Year National Key Research and Development Program Project of China (2016YFC0700905). The authors also wish to thank Dr. Duan Yu Fang(Wacker Chemicals China Co., Ltd.) for providing redispersible polymer powder samples.

5. References

[1] Lutz, H.; Bayer, R.: *Dry mortars*, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 2010

[2] Wang, P. M.; Zhao, G. R.; Zhang, G. F.: *Mechanism of redispersible polymer powders in cement mortar*, J Chin Cera Soc, 46 (2018) 2, S. 256–262

[3] Ohama, Y.: *Polymer-based admixtures*, Cem Concr Compos, 20 (1998) 2-3, S. 189–212

[4] Kaeding, A. O.; Anderson, M. D.; Fowler, D. W.; et al.: *Polymer-modified concrete (ACI 548.3R-03)*, American Concrete Institute, 2003

[5] Wang, P. M.; Liu, E. G.: *Study on properties of styrene-acrylate copolymer powders modified cement mortar*, J Build Mater, 12 (2009) 3, S. 253–258

[6] Wang, R.; Wang, P. M.; Peng, Y.: *Comparison of three characterization methods for flexibility of SBR powder-modified cement mortar with different sand ratio*, 3rd NCCM, Beijing, 2009, S. 85–91

[7] Liu, S. F.; Wan, T. T.; Wang, P. M.: *Shrinkage stress-strain evolution of mortars modified by EVA polymer at early age*, J Build Mater, 19 (2016) 5, S. 791–796

[8] Hong, S. H.; Kim, W. K.: *Properties of VA/E/MMA terpolymer powder-modified mortars*, 15th ICPIC, Singapore, 2015, S.169–176

[9] Ohama, Y.; Demura, K.; Uchiyama, T.: *Weatherability of polymer-modified mortars after ten-year outdoor exposure in Koriyama and Sapporo*, 2nd EASPC, Koriyama, 1997, S. 427–436

[10] Silva, D. A.; John, V. M.; Ribeiro, J. L. D.; et al.: *Pore size distribution of hydrated cement pastes modified with polymers*, Cem Concr Res, 31 (2001) 8, S. 1177–1184

[11] Ohama, Y.; Derum, K.; Kobayashi, K.; et al.: *Pore size distribution and oxygen diffusion resistance of polymer modified mortars*, Cem Concr Res, 21 (1991) 2-3, S. 309–315

[12] Hiroyuki, S.; Shigehiro, A.; Keiiti, O.; et al.: *Effects of polymer dispersion and redispersible polymer powder on properties of polymer-modified mortars*, J Soc Mater Sci(Japan), 53 (2004) 10: S.1103–1108

[13] Zhang, G. F.; Wang, P. M.: *Effects of ethylene/vinyl chloride/vinyl laurate redispersible terpolymer on pore structure and properties of cement mortar*, J Build Mater, 16 (2013) 1: S. 111–120

[14] Diamond, S.: *Mercury porosimetry: an inappropriate method of the measurement of pore size distributions in cement-based materials*, Cem Concr Res, 2000, 30: S.1517–1525

[15] Lu, S.; Landis, E. N.; Keane, D. T.: *X-ray microtomographic studies of pore structure and permeability in Portland cement concrete*, Mater Struc, 39 (2006), S. 611–620

[16] Gallucci, E.; Scrivener, K.; Groso, A.; et al.: *3D experimental investigation of the microstructure of cement pastes using synchrotron X-ray microtomography(μCT)*, Cem Concr Res, 37 (2007), S. 360–368

[17] Promentilla, M. A. B.; Sugiyama, T.; Hitomi, T.; et al.: *Characterizing the 3D pore structure of hardened cement paste with synchrotron microtomography*, J Adv Concr Tech, 6 (2008), S. 273–286

[18] Giesche, H.: *Mercury porosimetry: a general(practical) overview*, Part Part Sys Character, 23 (2006), S. 9–19

Prof.Dr.-Ing. Pei Ming Wang tjwpm@126.com
School of Materials Science and Engineering
TongJi University
Cao'an Road 4800

201804 Shanghai, China

Zhang G. F., Wang S. X., Lu X. P., Wang P. M., Zhang H. X., Qiu D. W.

Influence of Carbonation on Properties of Cement Mortar Modified with Hydroxyethyl Methyl Cellulose

Abstract:

The properties and microstructure of cement mortars modified with hydroxyethyl methyl cellulose (HEMC) subjected to carbonation were studied. The results show that both carbonation and HEMC greatly affect the properties of cement mortar. With the HEMC content increasing, flexural strength and compressive strength of cement mortars decrease, and tensile bond strength increases. In addition, HEMC can decrease the carbonation shrinkage. Carbonation is beneficial to the flexural strength and compressive strength development, but will bring the decrease of the tensile bond strength of cement mortar. Besides, with carbonation duration prolonging to 56 days, different properties assume different evolution tendency. The properties of cement mortar under carbonation are closely related to the water absorption ability and to its microstructure variation of cement mortar.
Keyword: Cement mortar; hydroxyl ethyl methyl cellulose (HEMC); properties; microstructure; carbonation

0 Introduction

Due to its advantages over conventional mortars, dry mix mortar has been widely applicated in construction fields [1-2]. Hydroxyethyl methyl cellulose (HEMC), one of main cellulose ethers, is used in dry mix mortars, such as plasters and renders, ceramic tile adhesives, self-levelling mortars, repair mortars, waterproof mortars and grouts, to improve the workability and water retention ability [2-4]. Literature reported that HEMC also brings the decrease of mechanical properties and the retardation of cement hydration, and changes the pore structure and microstructure of cement mortar [5-10]. During its application and service in constructions, it is of the highest importance for dry mix mortar to assume better mechanical properties under different service environmental conditions to ensure good durability and long service life. However, chemical attacks in service environmental conditions usually bring a significant reduction of the service life of cement mortar and cement concrete [11-12]. The most wide environmental aggression of cement mortars, especially repair mortars, plasters and renders, is carbonation. Carbonation affects the dimensional stability, the properties, and more generally the durability of cement-based materials. Several studies in

literature have reported the carbonation consequences in the case of cement concrete structures [13-14]. However, less literature studied the influence of carbonation on the mechanical properties evolution of dry mix mortar. Since HEMC is widely added in dry mix mortar as one of main constituents, and cement mortar modified with HEMC assumes obvious difference from cement concrete in properties and microstructures. Therefore, it is essential to evaluate the influence of carbonation on the mechanical properties of cement mortar modified with HEMC, for the sake of long-life service of dry mix mortar and better design of dry mix mortar.

In the present paper, the influences of carbonation on mechanical properties, microstructure and dimensional variations of cement mortar modified with HEMC were studied. The influences of carbonation duration and HEMC dosage variation on these properties were investigated. And the mechanisms for carbonation and HEMC to affect the properties were analyzed.

1 Experimental

1.1 Materials

A Portland cement type P.II 52.5R (according to Chinese standard GB 175), ISO standard sand, tap water and a commercial HEMC (from Dow Chemicals Ltd.) with viscosity of 40000mPa·s were used. The physical properties of cement are shown in Table 1.

Table 1 Physical properties of P.II 52.5R Portland cement

Specific density /g cm^{-3}	Blaine specific surface area /m^2 kg^{-1}	Setting time /min		Compressive strength /MPa		Flexural strength /MPa	
		Initial	Final	3d	28d	3d	28d
3.20	380	100	155	32.4	58.2	7.1	9.2

1.2 Mix proportion and test methods

In the cement mortars, the water/cement mass ratio was kept constant as 0.50, the cement/sand mass ratio was kept constant as 1:3, and the dosage of HEMC was 0, 0.3% and 0.6% (mass ratio to cement). The cement mortar with no HEMC was set as the reference mortar.

Cement mortars were prepared according to China standard GB/T 17671-1999. For compressive strength and flexural strength test, specimens with dimensions of 40 mm × 40 mm × 160 mm were prepared according to China standard GB/T 17671-1999. For tensile bond strength test, specimens with dimensions of 50 mm × 50 mm × 5 mm were prepared on concrete substrate according to China standard GB/T 29756-2013. The above properties under normal curing condition were tested after cured under the

normal condition of (20±3)℃, (50±5) %RH for 28 d (marked as 28d Normal).
To test the influence of carbonation on the above properties, specimens were cured under the normal condition for 28 d, and then were cured in a carbonation chamber for 7, 14, 28 and 56 days (Correspondingly, these curing conditions were marked as 7 d Carbonation, 14 d Carbonation, 28 d Carbonation, and 56 d Carbonation). In the carbonation chamber, the CO_2 concentration was kept constant as (20±3)%, the temperature was (20±2) ℃, and the humidity was (70±5) %RH.
For shrinkage test, specimens with dimensions of 40 mm × 40 mm × 160 mm were prepared according to China standard JGJ/T 70-2009. To test the carbonation shrinkage, specimens were cured under the normal condition for 28 d, and then were cured in the carbonation chamber for 7, 14, 28 and 56 days. For the calculation of carbonation shrinkage, the length at 28 d of the normal condition was set as the initial length.
For water absorption and microstructure tests, specimens with dimensions of 40 mm × 40 mm × 160 mm were prepared according to China standard GB/T 17671-1999, and then were cured under the normal condition for 28 d. The water absorption ability was tested according to European standard DIN EN 1015-18-2002.
The microstructure was observed through using the environmental scanning electron microscope (ESEM) FEI Quanta 200 FEG. Before the test, specimens were broken into pieces and stored in absolute alcohol for hydration interruption, and dried in vacuum-oven under 40 ℃ until their masses became constant. And then freshly broken surfaces were prepared and observed in the ESEM using a beam voltage of 20 kV and a working distance of around 10 mm. During the observation samples were exposed to the environmental conditions of 5 ℃ and 2.7 Torr.

2 Results and Discussion

2.1 Effects of carbonation on the flexural strength of cement mortar

The flexural strength evolution of cement mortar modified with HEMC subjected to carbonation is shown in Figure 1. Literature has reported that cellulose ether can decrease the flexural strength of cement mortar under normal curing condition and water curing conditions [3, 5]. Cured under the carbonation condition, the flexural strength of cement mortar modified with HEMC is lower than that of the reference mortar, and decreases with the HEMC dosage increasing. So it is easy to conclude that HEMC also can definitely decrease the flexural strength of cement mortar subjected to carbonation. Compared to that under the normal curing condition, the flexural strength of cement mortar modified with HEMC subjected to carbonation condition is much higher, and gradually increases with the carbonation duration prolonging. It can be deduced that carbonation is beneficial to the flexural strength development of cement mortar modified with HEMC.

Figure 1 Flexural strength evolution of cement mortar subjected to carbonation

2.2 Effects of carbonation on the compressive strength of cement mortar

The compressive strength evolution of cement mortar modified with HEMC subjected to carbonation is shown in Figure 2. Similarly, cured under normal condition or carbonation condition, the compressive strength of cement mortar modified with HEMC is also lower than that of the reference mortar, and compressive strength decreases with the HEMC dosage increasing. It is easy to conclude that HEMC can also decrease the compressive strength of cement mortar subjected to carbonation. The compressive strengths of cement mortar subjected to carbonation condition are also much higher than that under normal curing condition, but increases very little with the carbonation duration prolonging. Therefore, it can be deduced that carbonation is also beneficial to the compressive strength development of cement mortar modified with HEMC, but the carbonation duration assumes negligible influence on it.

Figure 2 Compressive strength evolution of cement mortar subjected to carbonation

2.3 Effects of carbonation on the tensile bond strength of cement mortar

The tensile bond strength evolution of cement mortar modified with HEMC subjected to carbonation is shown in Figure 3. HEMC improves the tensile bond strength of cement mortar under normal curing condition to be much higher than that of the reference mortar. And with the HEMC dosage increasing, the tensile bond strength increases. The improvement of HEMC on tensile bond strength is also confirmed by researches in previous literature [5-6]. HEMC also greatly increases the tensile bond strength under carbonation condition, and its improvement varies with its dosage and carbonation duration. However, in comparison to that under normal curing condition, under the carbonation condition the improvement of HEMC on tensile bond strength weakens a lot.

For the reference mortar, the tensile bond strength gradually decreases with the carbonation duration prolonging, indicating the negative influence of carbonation on the tensile bond strength of cement mortar with no HEMC. For cement mortar modified with HEMC, carbonation also brings the decrease of tensile bond strength. But with the HEMC dosage variation and the carbonation duration prolonging, the influence of carbonation greatly varies. For cement mortar modified with 0.3% HEMC, the tensile bond strength decreases very little with the carbonation duration prolonging. For cement mortar modified with 0.6% HEMC, the tensile bond strength decreases to its minimum value at 14 d of carbonation, and then gradually increases with the carbonation duration prolonging. So it can be concluded that carbonation assumes the decrease of the tensile bond strength of cement mortar modified with HEMC, but its influence varies with the HEMC dosage and the carbonation duration.

Figure 3 Tensile bond strength evolution of cement mortar subjected to carbonation

2.4 Effects of carbonation on the shrinkage of cement mortar

The length change evolution of cement mortar modified with HEMC subjected to carbonation is shown in Figure 4. Both the reference mortar and cement mortar

modified with HEMC exhibit an expansion during the first 7 days of carbonation. With carbonation duration prolonging to 28 d, this expansion gradually decreases. At 56 d of carbonation, the expansion vanishes and the shrinkage appears in cement mortars with HEMC or not. This shrinkage is due to both drying and carbonation. It can be seen that the carbonation duration assumes great influence on the length change of cement mortar.

Within 28 d of carbonation, the length expansion of cement mortar modified with HEMC is higher than that of the reference mortar. And the shrinkage of cement mortar modified with HEMC is lower at 56 d of carbonation. This result manifests that the HEMC can delay the carbonation process of cement mortar to some extent. Moreover, with the HEMC dosage increasing, the influence of HEMC on carbonation shrinkage enhances.

Figure 4 Length change of cement mortar subjected to carbonation

2.5 Discussion on the properties evolution of cement mortar subjected to carbonation

Mechanical properties are related to cement hydration and pore structure. In case of cement concrete, the shrinkage due to carbonation is mainly attributed to the microstructure evolution and the water release [15-16]. For cement mortar modified with HEMC, the delay of HEMC on carbonation process and the properties evolution under carbonation concern several aspects including drying, carbonation, hydration, water release, pore structure and interfacial zone. The bulk density and air content can reflect the compactness and total porosity of cement mortar, and capillary water absorption can reflect the conditions of connected capillary pores [5, 17-18]. Our previous studies found that HEMC can greatly increase the air content in fresh mortar and the total porosity of hardened mortar to bring the significant decrease of bulk density and compactness [19]. Moreover, HEMC can retard cement hydration to slow down the formation of hydrates [20]. Therefore, the decrease of flexural strength and compressive strength of cement mortar modified with HEMC under normal curing condition and carbonation condition can be mainly due to the porosity increase and the hydration retardation by HEMC. But the strengths increase with carbonation duration may be

attributed to the compactness increase of cement mortar due to the formation of $CaCO_3$ crystals.

Figure 5 Capillary water absorption evolutions of cement mortars

Figure 6 Morphologies of cement mortar modified with 0.3% HEMC at 14 d of carbonation

HEMC can introduce lots of pores into cement mortar. However, in comparison to that of the reference mortar, the capillary water absorption of cement mortar modified with HEMC remarkably decreases (Figure 5), indicating the sharp reduction of open capillary pores in cement mortar modified with HEMC. So it can be deduced that the pores entrained by HEMC are mainly closed pores. Accordingly, one of reasons that HEMC delay the carbonation process may be attributed to the entrained closed pores to optimize pore structure, since CO_2 gas mainly penetrates into cement mortar through pores. Another reason for the delay of HEMC on carbonation process may be the retardation of HEMC on cement hydration, which makes the carbonatable hydrates (mainly portlandite) less available in cement mortar with lower hydration degree, as it is reported in literature [8-9, 20] that HEMC can significantly retard cement hydration and the formation of hydrates. After subjected to carbonation for 14 d, the interfacial zones of cement mortar modified HEMC are still very dense (Figure 6). Consequently, the third

reason for the delay of HEMC on carbonation process may be that HEMC can improve interfacial zones to reduce the penetration of CO_2 gas into cement mortar. The last but not least reason may be that HEMC can keep much more water in cement mortar to delay moisture degradation process in cement mortar, since HEMC has excellent water retention ability [4, 21].

3 Conclusions

Carbonation has significant influence on the properties evolution of cement mortar modified with HEMC. Carbonation can bring the increase of flexural strength and compressive strength of cement mortar, decreases the tensile bond strength, and brings the length expansion at the first carbonation ages and then the length shrinkage of cement mortar at 56 d of carbonation. With the carbonation duration prolonging to 56 days, different properties assume different evolution tendency. With carbonation duration prolonging, the flexural strength gradually increases, compressive strength and tensile bond strength change a little, and the specimen length first expands and then gradually decreases to assume carbonation shrinkage at 56 d.

HEMC greatly affects the properties evolution of cement mortar subjected to carbonation. HEMC can decrease the flexural strength and compressive strength, and increases tensile bond strength under carbonation condition. In addition, HEMC can decrease the carbonation shrinkage. The properties evolution of cement mortar subjected to carbonation are closely related to the water absorption ability and to its microstructure variation of cement mortar. And the influence of HEMC on properties under carbonation is also related to its effects on hydration and microstructure of cement mortar.

Acknowledgements:

The authors greatly acknowledge the financial support of this work by the Fund of National Key Research and Development Programs in the 13th Five-year Plan of China (2016YFC0700905), the Fund of Joint Sino-German Research Projects (GZ 1290), the Fund of Science Research Project of STCSM (17DZ1200303) and the Open Fund of State Key Laboratory of Solid Waste Reuse for Building Materials (SWR-2016-001).

References:

[1] Ciobanu C, Iluc S, Lazau I, et al. Some physico-mechanical properties of dry mortars containing cellulose ethers [J]. Rom J Mater, 2011, 41(1): 30-41.

[2] Jenni A, Holzer L, Zurbriggen R, et al. Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars [J]. Cem Concr Res, 2005, 35(1): 35-50.

[3] Zhao F Q, Li H, Liu S J, et al. Preparation and properties of an environment friendly polymer-modified waterproof mortar [J]. Constr Build Mater, 2011, 25(5): 2635-2638.

[4] Bülichen D, Kainz J, Plank J. Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent [J]. Cem Concr Res, 2012, 42(7): 953-959.

[5] Silaghi L, Rozenberg M, Lascu M. Influence of MHEC and HPC additives on the properties of cement based mortar. Materiale de Constructii (Bucharest), 1999, 4(2): 271-274.

[6] Petit J Y, Wirquin E. Evaluation of various cellulose ethers performance in ceramic tile adhesive mortars [J]. Int J Adhes Adhes, 2013, 40, 202-209.

[7] Pourchez J, Peschard A, Grosseau P, et al. HPMC and HEMC influence on cement hydration [J]. Cem Concr Res, 2006, 36(2): 288-294.

[8] Ciobanu C, Lazau I, Pacurariu C. Investigation of the cellulose ethers effect on the Portland cement hydration by thermal analysis [J]. J Therm Anal Calorim, 2013, 112(1): 325-330.

[9] Metalssi O O, Ait A. Influence of cellulose ether on hydration and carbonation kinetics of mortars [J]. Cem Concr Comp, 2014, 49(12): 20-25.

[10] Zhang G F, He R, Zhao G R, et al. Effect of hydroxyethyl methyl cellulose on the morphology characteristics of $Ca(OH)_2$ in Portland cement paste [J]. J Build Mater, 2017, 20(4): 495-500.

[11] Ait-Mokhtar A, Poupard O, Dumargue P. Relationship between the transfer properties of the coating and impedance spectroscopy in reinforced cementbased materials [J]. J Mater Sci, 2006, 41: 6006-6014.

[12] Omikrine-Metalssi O, Ait-Mokhtar A. A proposed methodology for a quantitative investigation of carbonation in polymer-modified-mortars [J]. Exp Tech, 2009, 33(6): 59-65.

[13] Jerga J. Physico-mechanical properties of carbonated concrete [J]. Constr Build Mater, 2004, 18: 645-652.

[14] Al-Zahrani M M, Maslehuddin M, Al-Dulaijan A, et al. Mechanical properties and durability characteristics of polymer- and cement-based repair materials [J]. Cem Concr Compos, 2003, 25: 527-537.

[15] Bier Th A. Influence of type of cement and curing on carbonation progress and pore structure of hydrated cement pastes [J]. Mater Res Soc Symp, 1987, 85: 123-134.

[16] Powers T C. Mechanism of the carbonation shrinkage of lime and hydrated cement [J]. J Appl Chem, 1968, 18: 111-117.

[17] Sun Z P, Ye D M, Fu L F, et al. Influence of air void content of polymer modified cement mortar on mechanical properties [J]. J Build Mater, 2013, 16(4): 561-566.

[18] Wang P M, Xu Q, Li W W. Effect of hydroxyethyl methylcellulose on properties of cement mortar [J]. J Build Mater, 2000, 3(4): 305-309.

[19] Zheng W, Wang P M, Zhang G F. Influence of polymer powders on air content and bulk density of cement mortar [C]. 1st Natl Conf Com'l Mortar, 2005, 267-271.
[20] Zhang G F, Zhao J B, Wang P M, et al. Effect of HEMC on the early hydration of Portland cement highlighted by isothermal calorimetry [J]. J Therm Anal Calorim, 2015, 119(3): 1833-1843.
[21] Wang P M, Zhang G F, Wu J G. Effect of HEMC on water reducing and water retention ability of cement mortar [J]. New Build Mater, 2003, 3: 25-28.

Authors:

Assoc. Prof. Dr. ZHANG Guofang
Ph.D Candidate WANG Shunxiang
Master Candidate LU Xiaopei
Prof. Dr. WANG Peiming
Master Candidate ZHANG Haixu
Master Candidate QIU Dawei
Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education of China, Tongji University, 201804 Shanghai, China.

Steiner, S.; Lothenbach, B.; Borgschulte, A.; Proske, T.; Winnefeld F.

Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite

1. Introduction

Significant greenhouse gas emissions of approximately 0.9 t CO_2 per ton of cement produced [1] are accounted for 5-7% of the total anthropogenic CO_2 emissions [2] solely by the Portland cement manufacturing industry. In order to reduce environmental impacts of concrete the development of clinker-reduced cements and alternative binders is being pursued intensively over the last years. Hydration of clinker-reduced cements results in less portlandite compared to pure Portland cement. Thus, carbonation behavior of ettringite and calcium-silicate-hydrate phases (C-S-H) gain in importance with respect to durability, especially regarding carbonation.
Relative humidity (RH) is an important influencing factor regarding the carbonation process, which reaches optimum conditions in concrete at a humidity range of 50-80% [3]. However, the relative humidity of the environment is equated only conditionally to the internal moisture conditions. In concrete, especially in components, which are exposed to temperature changes or to the atmospheric conditions, the internal relative humidity is a subject to strong and short-term fluctuations [4]. The internal humidity varies between 40-85% RH annually [5] and reaches even nearly 100% in the irrigated border area [6].

2. Materials and methods

Calcium-Silicate-Hydrates (C-S-H) with initial Ca/Si molar ratios of 0.7, 1.2 and 1.6 were synthesized by mixing silica fume (SiO_2, Aerosil 200) with calcium oxide (CaO). The synthesis of the C-S-H suspension took place in a glove box under nitrogen atmosphere to avoid CO_2 contamination. All samples were prepared with a water/solid ratio of 45. Therefore, appropriate quantities of solids (SiO_2 and CaO) have been blended with MilliQ-water in 250 ml PE-HD containers and stored at 20°C on a horizontal shaker (100 rpm) for 25 days. The C-S-H gels were subsequently separated from the liquid phase by vacuum filtration and then freeze-dried at -40 °C (0.28 mbar pressure) for 7 days. For carbonation defined quantities of C-S-H phases as well as powdered portlandite (Por) and ettringite (Ett) samples have been weighed out in round sample containers (inner diameter: 12 mm, depth: 3 mm). The material was loosely filled into the sample containers. Carbonation took place in climate chambers at 20 °C, 57 % RH and 1 vol-% CO_2 for 1, 4, 7, 28, 92 and 183 days. In addition, samples were stored in 91 % RH (20 °C and 1 vol-% CO_2) for 1, 4, 7 and 28 days. The direct impact of short-term changes in humidity conditions were investigated by exposing samples, which were already carbonated for 183 days at 57% RH, to an atmosphere containing 1 vol-% CO_2 and 91%RH for further 21 days.

Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out in nitrogen atmosphere on powdered samples (C-S-H: 20 to 30 mg, Ett and Por: 40 to 50 mg) with a Mettler Toledo TGA/SDTA 8513 at a heating rate of 20° C/min from 30 to 980 °C. The amount of $CaCO_3$ was quantified from the weight loss above 500 °C using the tangential method [7].

X-ray diffraction (XRD) measurements were conducted using a PANalytical X´Pert Pro diffractometer equipped with a X´Celerator detector in a θ–θ configuration applying CoK_α radiation. Infrared spectra (FTIR) were collected in a spectral range from 600 to 4000 cm^{-1} and a resolution of 2 cm^{-1} with a Cary 600 Series ATR-FTIR spectrometer (Agilent Technologies). The data was recorded in % transmission and an average of 32 scans has been taken.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows the amounts of $CaCO_3$ determined from TGA data as a function of the duration of carbonation. Generally the measurements indicate higher reaction rates at 91 % RH (Fig. 1A) compared to 57 % RH (Fig. 1B). TGA and XRD measurements of ettringite show faster (Fig. 1B) and complete carbonation at 91% RH, whereas the reaction rate at 57% RH was significantly slower (Fig. 1A).

Fig. 1: $CaCO_3$ content while carbonation of Portlandite, C-S-H phases and ettringite at 1 vol.-% CO_2, 91% RH (A) and 57% RH (B) determined by TGA data.

Furthermore, analyses of portlandite contents under changing moisture conditions (Fig. 1B) suggest that only partial carbonation took place at 57% RH. TGA and FTIR measurements of the portlandite samples still show $Ca(OH)_2$ after 183 days of carbonation. However, at 91% RH the entire material seems to have reacted after one day. This is in accordance with previous studies [7,8]. Galan et al. (2015) [7] have found that at high relative humidity (>90%) a higher number of water monolayers covers the solid surface, so that calcium carbonate may nucleate in the aqueous layers as well as at the crystal/solution interface. Thus, portlandite crystals seem to develop a layer of calcium carbonate whose properties of continuity and thickness depend on the external RH. The present results show a significant decrease in the reaction rate after 7 days of carbonation at 57% RH, so it can be also assumed that a $CaCO_3$ passivation layer on the portlandite crystals is formed. An interesting aspect, however, is the abruptly increasing reaction rate after a rearrangement into high humidity environment (91% RH). Potentially, this is due to a partial dissolution of the calcium carbonate layer, thus releasing surfaces of unreacted material, which are available for carbonation.

A dependence of the reaction kinetics on both the humidity conditions and the initial Ca/Si ratio was observed for the C-S-H phases. The reaction rates of the C-S-H phases decrease with a decreasing Ca/Si ratio, while a high relative humidity induces an accelerated carbonation. TGA measurements show that the reaction rate of C-S-H with an initial Ca/Si ratio of 0.7 is also strongly influenced by the relative humidity. The determined mass fraction of $CaCO_3$ remained almost constant from 92 days of carbonation at 57% RH. Even after 183 days, XRD and FTIR measurements still show non-carbonated phases. The rearrangement of the samples into an atmosphere with high humidity (91% RH) resulted in a sudden increase of the reaction rate (Fig. 1A). C-S-H with initial Ca/Si: 1.6 and 1.2, however, seemed to be almost completely carbonated at 57% RH as well as at 91% RH after 28 days. The different $CaCO_3$ modifications influenced by the humidity conditions and the carbonation duration were investigated using XRD and FTIR.

Fig. 2: XRD patterns of C-S-H with initial Ca/Si: 0.7 (A) and of C-S-H with initial Ca/Si: 1.6 (B) after carbonation at 1 vol.-% CO_2; Ara: aragonite, Cal: calcite, Vat: vaterite, Por: portlandite

The XRD data indicate a dependence of the crystallization rate of the anhydrous $CaCO_3$ polymorphous aragonite (Ara), vaterite (Vat) and calcite (Cal) on the initial Ca/Si ratio (see Fig. 2). C-S-H with initial Ca/Si: 1.6 and 1.2 show rather accelerated calcite crystallization at high relative humidity (91% RH). During the analysis period, however, vaterite is the dominate phase formed by C-S-H phases with initial Ca/Si: 1.6 and 1.2 at moderate relative humidity (57% RH) as well as for C-S-H Ca/Si: 0.7 at 91% RH (Fig. 2). The increase of the humidity from 57% RH to 91% RH results in an increased calcite crystallization. Numerous studies about the reaction behavior of calcium carbonate presented a crystallization path from amorphous calcium carbonate (ACC) to calcite via vaterite and aragonite [10,11].

Figure 3 shows the carbonation progress of the C-S-H phase with an initial Ca/Si ratio of 0.7 (Fig. 3A) and portlandite (Fig. 3B) at 57% RH and 91% RH measured by FTIR. C-S-H with Ca/Si: 0.7 decomposes to amorphous silica and calcium carbonate, whereby an increased formation of ACC was observed (Fig. 3A). The FTIR spectra of ACC is characterized by a broad band between 2700 and 3600 cm^{-1} (O-H stretching), a sharper band at 1650 cm^{-1} (O-H bending) and a shoulder on the main asymmetric $\nu 3$ CO_3 band (at 1460 cm^{-1}) [10].

Fig. 3: FTIR spectra of C-S-H with initial Ca/Si: 0.7 (A) and of portlandite (B) after carbonation at 1 vol.-% CO_2. Ara: aragonite; Cal: calcite, Vat: vaterite; Por: portlandite; ACC: amorphous calcium carbonate

The increase of calcite after the rearrangement into an atmosphere with higher humidity could be due to an accelerated crystallization of the already existing ACC to calcite via vaterite and aragonite. Compared to the results of the C-S-H phases, the formation of ACC could not be observed to this extent by the FTIR measurements of portlandite. However, while the FTIR data at 57% RH indicates the formation of aragonite and calcite, XRD measurements at high humidity show calcite as the only crystalline $CaCO_3$ modification from 4 days of carbonation onwards.

4. Conclusions

The analysis of the carbonation behavior of portlandite crystals shows that the reaction is depending on the moisture conditions. Complete carbonation was only observed at high humidity (91% RH).

In addition, measurements show a faster carbonation at higher relative humidity. Ettringite and C-S-H with initial Ca/Si: 0.7 have significantly slower reaction rates at 57% RH than at 91% RH. TGA data of the C-S-H phases also indicate a decreasing carbonation rate with decreasing Ca/Si ratios.
Important findings are presented in this study about the reaction rates and the phases formed during carbonation of the pure cement hydrate phases present in concrete at different humidities. However, as only pure phases are considered, additional research on hardened cement pastes is necessary to analyze how these findings can be transferred to the situation in concrete.

Acknowledgements

The authors would like to thank Ellina Bernard and Luigi Brunetti (Empa) for their support in the laboratory work.

References

[1] E. Benhelal, G. Zahedi, E. Shamsaei, A. Bahadori, Global strategies and potentials to curb CO_2 emissions in cement industry, Journal of Cleaner Production 51 (2013) 142–161.
[2] C. Chen, G. Habert, Y. Bouzidi, A. Jullien, Environmental impact of cement production: Detail of the different processes and cement plant variability evaluation, Journal of Cleaner Production 18 (2010) 478–485.
[3] F.G. Da Silva, P. Helene, P. Castro-Borges, J.B. Liborio, Sources of variations when comparing concrete carbonation results, Journal of Materials in Civil Engineering 21 (2009) 333–342.
[4] Z.C. Grasley, D.A. Lange, Thermal dilation and internal relative humidity of hardened cement paste, Materials and Structures 40 (2007) 311–317.
[5] B. Cho, D. Park, J. Kim, H. Hamasaki, Study on the heat-moisture transfer in concrete under real environment, Construction and Building Materials 132 (2017) 124–129.
[6] C. Andrade, J. Sarría, C. Alonso, Relative humidity in the interior of concrete exposed to natural and artificial weathering, Cement and Concrete Research 29 (1999) 1249–1259.
[7] B. Lothenbach, P. Durdzinski, K. DeWeerdt, Thermogravimetric analysis, in: K.L. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach (Eds.), A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials, CRC Press, Boca Raton, op. (2016), pp. 177–211.
[8] Dheilly, R. M., Tudo, J., Sebaïbi, Y., & Quéneudec, M., Influence of storage conditions on the carbonation of powdered Ca (OH) 2, Construction and Building Materials 16 (2002) 155–161.
[9] I. Galan, F.P. Glasser, D. Baza, C. Andrade, Assessment of the protective effect of carbonation on portlandite crystals, Cement and Concrete Research 74 (2015) 68–77.

[10] J.D. Rodriguez-Blanco, S. Shaw, L.G. Benning, The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite, Nanoscale 3 (2011) 265–271.
[11] E.T. Stepkowska, J. L. Perez-Rodriguez, M. J. Sayagues, J.M. Martinez-Blanes, Calcite, vaterite and aragonite forming on cement hydration from liquid and gaseous phase, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 73 (2003) 247–269.

Autors:

Sarah Steiner, M.Sc. steiner@massivbau.tu-darmstadt.de
Dr.-Ing. Tilo Proske
TU Darmstadt, Institute of Concrete and Masonry Structures
Franziska-Braun-Straße 3
64287 Darmstadt

Dr. Barbara Lothenbach
Dr. Andreas Borgschulte
Dr. Frank Winnefeld
Empa
Überlandstrasse 129
8600 Dübendorf/Schweiz

Svensson, K., Neumann, A., Pöllmann, H., Menezes, F., Lempp, C.

Carbonation of a CEM III cement (granulated slag sand) at non ambient conditions (16 MPa, 333 K)

1. Introduction

To reduce the amount of CO_2 concentration of the atmosphere (currently 408 ppm [1]) several possibilities had to be considered. One possible technology being investigated and discussed is carbon capture and storage (CCS). The goal of CCS is reducing CO_2 emissions from burning of fossil fuel by storing considerable amounts in suitable deep geologic reservoirs. The reservoirs considered for injection could be on- or offshore formations which could be in part already former exploited gas fields [2].
After injection the sealing of wells in deep geologic formations being considered for CCS must be sustainable. Therefore the choice of a tight and durable cement, used for sealing, is critical. The material has to resist the extreme conditions at the point of injection considering pressure, temperature, pH, and the composition of aggressive fluids (chloride rich brines, supercritical (sc) CO_2 accompanied with NO_2 and SO_2). The high amount of CO_2 and the fluids, will have a considerable impact on cement properties. The carbonation (formation of $CaCO_3$) in hydrated cements causes a decrease of the pH-value from around 13 to approximately 8. The calcium carbonate ($C\bar{C}$) mostly appears in form of calcite but also as vaterite and aragonite. Considering the chemical and mechanical stability for construction due to an increase of the porosity, this process is very critical [3, 4].
The interaction of the cement with $scCO_2$ in the presence of aqueous solutions (H_2O, chloride rich brine) at 333 K and 16 MPa was investigated within the joint BMWI (German Federal Ministry for Economic Affairs and Energy) research project CLUSTER. The project CLUSTER focusses on two main topics:
I) Potential impacts of temporal variations in CO_2 stream composition and mass flow that occur in larger pipeline networks on transport, injection, and geological storage of CO_2.
II) Flexibility of individual steps and the whole CCS process chain in response to this temporal variability. [5]
Carbonation is responsible for volume changes and formation of carbonates, hemicarbonates and monocarbonates, which leads to changes in porosity and permeability, and the formation of a fracture network. Dissolution of phases also may occur [3, 4].
Therefore, extensive research on the influence of CO_2 on OPC and wellbore cement was performed. A literature review was given by Svensson et al. [6].
Alternative materials considered for CCS and sequestration were investigated by Svensson et al. [7].
The above research shows that carbonation can negatively impact the sealing qualities of OPC wellbore cements. Therefore, alternative materials are required to ensure wellbore integrity during the subsurface storage of CO_2. One such alternative is a CEM III cement with granulated slag sand, which has a high resistance against acids and sulphate attack. In this study, experimental work addressing CEM III mortar prisms, according to the German standard DIN EN 196-1:2005 [8], under in-situ conditions relevant for subsurface CO_2 storage in aquifers or depleted reservoirs is presented.

2. Materials and Methods

To determine the impact of $scCO_2$ on a CEM III cement several experiments were carried out and different analytical techniques were applied. Raw materials and treated specimen were analyzed with powder X-ray diffraction (PXRD) and differential calorimetry with thermogravimetry (DSC-TG) coupled with mass spectrometer (MS) and infrared spectrometer (IR). Hydration were analyzed by heat flow calorimetry and PXRD. The chemical composition of the raw material was analyzed with wave length dispersive X-ray fluorescence (XRF).
For the experiments steel reactors with Teflon liners from the company Berghof Products + Instruments GmbH were used. The used cement was a CEM III/A 52,5 N HS/NA [9] supplied by Dyckerhoff.
The chemical composition of the used cement was analyzed with an XRF spectrometer by Svensson et al. [6] (Siemens SRS 3000, Tab. 1). As expected main elements were Si and Ca. In addition the raw material contained amounts of Al, S, Mg, Fe, Na, K, Ti, Mn, Sr, and Zr (Tab. 1).

Tab.1:
Chemical composition of the used cement raw material determined by Siemens SRS 3000 [6].

Element [Oxides]	Content [wt.%, normalized]
CaO	53.42
SiO_2	27.90
Al_2O_3	7.63
SO_3	4.76
MgO	3.95
Fe_2O_3	0.70
Na_2O	0.43
K_2O	0.43
TiO_2	0.42

MnO	0.14
SrO	0.10
ZrO_2	0.01
LOI[1]	0.01
Total	99.90

[1]LOI: loss of ignition at 1323 K (1050 °C)

The pressure in the reactors were adjusted using an ISCO-pump (Teledyne ISCO, Model 500D Syring pump). CO_2 was supplied by Westfalen AG and had a purity of 4.5 (99.995 %).
To determine the composition of the cement raw material PXRD (Panalytical X'PERT[3] Powder with Pixcel 1D detector) was applied. The PXRD measurements were carried out with 45 kV and 40 mA. 0.04 rad soller slit and fixed slits (0.125 and 0.25) were used. Diffractograms were recorded from 5 ° to 100 ° 2Θ, with 49.725 sec. per step and step size of 0.0131 ° 2Θ. For qualitative investigation the Highscore Plus Suite [10] and for quantitative phase analysis the Rietveld method [11] with Profex-BGMN [12, 13] was used. For determination of amorphous content an internal standard (10 wt. % rutile; Kronos 2900 – TiO_2) supplied by KRONOS TITAN GmbH was used.
Optical observations were carried out with the digital microscope VHX-5000 supplied by Keyence. SEM experiments were performed at Zentrum für Werkstoffanalytik in Lauf (ZWL).
Chemical composition of the cement raw material was analyzed with wavelength dispersive X-ray fluorescence (SRS 3000, Siemens). Measurements were performed on melting tablets (1 g sample material + 8 g lithium tetra borate). The hardened cement paste were analyzed with PXRD.
Sample specimen (160 mm x 40 mm x 40 mm) were produced according to the German standard DIN EN 196-1:2005 [8] (225 g H_2O + 450 g cement + 1350 g standard sand [2]). In the steel reactor the pressure was adjusted to 16 MPa (160 bar) using an ISCO-pump.
Compressive strength of the prisms were distinguished by measurements on a tensile bending and compressive strength machine (STRASSENTEST, tensile bending strength: 0-10 kN, compressive strength: 0-200 kN) according to the German standard DIN EN 196-1:2005 [8]. Before carrying out any mechanical testing, density and velocity of ultrasound were determined for each specimen. The traveltime of the ultrasound wave was measured transverse and parallel to sample length. The velocity of ultrasound were determined, using USME-C supplied by Geotron Elektronik.

3. Results and Discussion

The results of the PXRD-measurements showed seven crystalline phases (bassanite, C_2S, C_3S, C_3A, C_4AF, gypsum and quartz) and amorphous content in the cement raw

material (Tab. 2). The amorphous content determined in the raw material is due to the high amount (approximately 50 %) of granulated slag sand in the used raw material. After hydration the PXRD-measurements showed five crystalline phases (portlandite, ettringite, C_2S, C_3S and quartz) and amorphous content, which increased clearly (Tab. 2) due to the hydrated cement phases.

Tab. 2:
Composition of the used cement raw material and the hydrated cement paste, determined by PXRD and Rietveld refinement [11] $Rwp_{raw\ material}$: 7 %, $Rwp_{hydrated\ cement\ paste}$: 7 %. The used raw material contained approximately 50 % granulated slag sand, which is represented in the high amount of amorphous content determined in the raw material [6].

Phase	cement raw material	hydrated cement paste
	Content [wt.%]	Content [wt.%]
Bassanite	6 ± 1	---
C_2S (Larnite)	4 ± 1	4 ± 1
C_3S (Calcium silicate)	37 ± 1	5 ± 1
C_3A (Tricalcium aluminate)	4 ± 1	---
C_4AF (Brownmillerite)	1 ± 1	---
Gypsum	3 ± 1	---
Quartz	1 ± 1	<1 ± 1
Ettringite	---	1 ± 1
Portlandite	---	4 ± 1
Amorphous content	45 ±	85 ±

The first 65 hours of hydration (pure water and brine; w/z: 0.5) of the used CEM III cement were recorded by heat flow calorimetry (Fig. 1) and PXRD.
The heat flow diagram of the CEM III hydrated with pure water showed a sharp peak (Fig. 1, black line) at 15 hours with two smaller shoulders (Fig. 1) at 10 hours and at 20 hours. The heat flow reached up to 4.7 mW/g. Hydrated with brine, the heat flow diagram of the CEM III showed a sharp peak and a lower maxima of the heat flow (Fig. 1, gray line) at 2.2 mW/g, at 12 hours compared to the CEM III hydrated with pure water.

Fig. 1: Heat flow diagram of CEM III cement hydrated with pure water (black line) and brine (gray line) over the first 65 hours (w/z: 0.5) [6].

Compressive strength of the prisms (160 mm x 40 mm x 40 mm) were distinguished by measurements on a tensile bending and compressive strength machine (STRASSENTEST, tensile bending strength: 0-10 kN, compressive strength: 0-200 kN) according to the German standard DIN EN 196-1:2005 [8].
Although optical changes could be recognized, a loss of compression strength was not observed despite varied conditions of treatment (Fig. 2; common hydration, black squares; hydration in brine, circles; hydration in autoclave, triangles).

Fig. 2: Compressive strength of CEM III cement at different hydration time (according to the German standard DIN EN 196-1:2005 [8]) and varied test conditions (common hydration, black squares; hydration in brine, circles; hydration in autoclave, triangles) [6].

As expected the development of compressive strength of the mortar prisms during hydration followed an exponential curve (Fig. 2). The conditions in the autoclave (333 K, 16 MPa and chloride rich brine) had no measureable negative impact on the test prism. Fragments of the center of the mortar prisms (V50-PS-9-1, V50-PS-9-2 and V50-PS-9-3) received after the compression tests were investigated using the digital microscope supplied by Keyence. A segment near the surface and pores were chosen for investigation on every fragment.

During the investigation of the fragments of the mortar prisms (V50-PS-9-1, hydrated in brine; V50-PS-9-2, hydrated in autoclave; V50-PS-9-3, hydrated in water) pseudo hexagonal plates were observed (Fig. 3).

The pseudo hexagonal plates, shown in Figure 3, appeared in the fragment of the mortar prism, hydrated in the autoclave (V50-PS-9-2) only.

Fig. 3: Microscopy image of a pore of the fragment from the mortar prism hydrated in the autoclave (V50-PS-9-2; magnification: x200). The pore has a diameter of approximately 1 mm (1000 µm). The pseudo hexagonal plates have a diameter of approximately 10-20 µm [6].

In no investigated pore on the fragments of the mortar prism, hydrated in brine (V50-PS-9-1) and hydrated in water (V50-PS-9-3) those fragments could be observed. Therefore it was assumed, that the pseudo hexagonal plates were formed due to the treatment of the specimen with $scCO_2$.
The investigation of the areas near the surface of the fragments showed no remarkable differences.

4. Conclusions

Following the results of the performed experiments, the chosen cement (CEM III/A 52,5 N HS/NA) seems to be a good choice for sealing wellbores in deep geologic formations. No reduction of strength was found on the mortar prisms after 35 days of treatment under deep geological storage conditions (333 K, 16 MPa and chloride rich brine).

Acknowledgements

We want to thank the German Federal Ministry for Economic Affairs and Energy (BMWi; FKZ: 03ET7031D) for financial support. For extensive work, support and helpful discussions on cryo-SEM we want to thank the Zentrum für Werkstoffanalytik in Lauf (ZWL).

References

[1] NOAA. Earth System Research Laboratory. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. Available online: https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/ (accessed on May 25th 2018).

[2] Benson, S.M.; Orr, F.M., Jr. *Carbon Dioxide Capture and Storage*, MRS Bull. 33 (2008), S. 303–305.

[3] Locher, F. *Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung*, 1st ed.; Verlag Bau+Technik GmbH: Düsseldorf, Germany, 2000; pp. 522, ISBN 978-3-7640-0400-2.

[4] Taylor, H. F. W. *Cement Chemistry*, 2nd ed.; Thomas Telford Publishing, Thomas Telford Services Ltd.: London, England, 1997; pp. 459, ISBN 0-7277-2592-0.

[5] CLUSTER. Joint Research Project CLUSTER. Available online: www.bgr.bund.de/CLUSTER/ (accessed on May 25th 2018).

[6] Svensson, K.; Neumann, A.; Menezes, F.F.; Lempp, C.; Pöllmann, H. *Impact of $scCO_2$ and chloride rich brine on a CEM III cement (granulated slag sand) at non ambient conditions (16 MPa, 333 K)*, 40th international conference on cement microscopy, May 13th to May 17th 2018; Conference proceedings (2018), S. 116-151. ISBN: 1-930787-14-6.

[8] Svensson, K.; Neumann, A.; Menezes, F.F.; Lempp, C.; Pöllmann, H. *The Conversion of Wollastonite to $CaCO_3$ Considering Its Use for CCS Application as Cementitious Material*, Applied Sciences 8 (2018), S. 304.

[9] German Standard DIN EN 196-1:2005. *Methods of testing cement – Part 1: Determination of strength*; German version EN 196-1:2005. Deutsches Institut für Normung e.V.; Beuth Verlag; Berlin; Germany; 2005.

[10] German Standard DIN EN 197-1:2014. *Cement – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements*; German version EN 197-1_2014. Deutsches Institut für Normung e.V.; Beuth Verlag; Berlin; Germany; 2014.

[11] Degen, T.; Sadki, M.; Bron, E.; König, U.; Nénert, G. *The Highscore suite*, Powder Diffraction 29 (2014), S. 13-18.

[12] Rietveld, H. M. *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, Journal of Applied Crystallography 2 (1969), S. 65-71.

[13] Döbelin, N.; Kleeberg, R. *Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN*, Journal of Applied Crystallography 48 (2015), S. 1573-1580.

[14] Bergmann, J.; Friedel, P.; Kleeberg, R. *BGMN – a new fundamental parameters based Rietveld program for laboratory X-ray sources, it's use in qualitative analysis and structure investigations*, Commission of Powder Diffraction, International Union of Crystallography, CPD Newsletter 20 (1998), S. 5-8.

Author:

Dipl. Min. Kristoff Svensson kristoff.svensson@geo.uni-halle.de
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Von-Seckendorff-Platz 3
06120 Halle

Yakovlev G.I., Pervushin G., Shaybadullina A., Gintchitskaya Yu., Ali Elrfay Elsayed, Saidova Z.

Reduction of efflorescence on the surface of the brickwork by modifying the masonry mortar and the structure of ceramic bricks

1. Introduction

At present, efflorescence formation on the surface of brickwork is a problem for many buildings under construction and those already built. Efflorescence not only spoil the external appearance of the facades, but in rare cases can even lead to peeling of the brick and reducing its durability [1, 2].
The greatest danger is represented by oxides of alkali metals, which are present both in the clay used for brick manufacturing and in the composition of masonry solutions. Under the influence of moisture, sodium and potassium oxides become alkalis, and easily take part in exchange reactions with the formation of soluble salts, such as carbonates, hydrogen carbonates, sodium and potassium sulfates. By adding water molecules [3] these salts can increase in volume up to several times, thus destroying the structure of ceramic bricks.
The conducted researches [4] show that in most cases efflorescence on the facades of buildings under construction in the Udmurt Republic (Russia) is formed by sodium sulfate and calcium carbonate. Sources of these salts are masonry cement mortars with plasticizing additives containing sodium salts. In this case, the porous structure of bricks contributes to its water saturation and the migration of soluble salts, leading to the formation of efflorescence on the masonry surface.
This article suggests the criteria for selecting mortar composition that excludes the appearance of soluble salts, and introduces results of the research on the resistance of ceramic bricks modified with multilayer carbon nanotubes (MWNTs) to salt corrosion.

2. Materials and Methods

In this research, various compositions of masonry mortars were examined in laboratory conditions for the possibility of efflorescence appearance. With this aim, bricks with grade M125, placed 2 cm deep in a periodically moistened masonry mortar, were observed. After 28 days, brick surface was examined in order to detect the efflorescence appearance.
IR spectra of additives and salts from the brick surface were obtained using the Fourier spectrometer "SpektrumOne" in the frequency range 4000-400 cm^{-1}.
The modification of ceramics structure was carried out by introducing multilayer carbon nanotubes in the form of aqueous dispersions into the ceramic charge in the amount of 0.001, 0.005 and 0.009 % of the clay mass [5]. The charge included 70 % of low-melting clay (13.5 % Al_2O_3) and 30 % of quartz sand. MWCNT series Masterbatch CW 2-45 (Arkema, France) with an average diameter of 15 nm and length of up to 20 µm were used. The distribution of MWCNTs by size in an aqueous dispersion was analyzed using Shimadzu SALD-7500 laser analyzer. The results are shown in Fig. 1.

In order to study the effect of MWCNT on the structure of ceramics, samples in the form of cylinders 50 mm in diameter and 50 mm in height were made by the method of plastic molding. The samples were fired with isothermal holding for two hours at a temperature of 950 °C.

Fig. 1: Particle size distribution in an aqueous dispersion of MWCNTs

The microstructure of the samples was analyzed using Quanta 250 Scanning Electron Microscope (FEI Company).
The prolonged stay of brickwork under unfavorable conditions such as changes in the humidity of the environment, exposure to alternating temperatures and recrystallization of salts, eventually leads to a decrease in its strength characteristics, and even to destruction. Therefore, studies were carried out to determine the effect of sulfate ions on ceramic samples by the method, described in the paper [6]. According to this method, the burned samples were exposed to a corrosive medium, represented by the solution of sodium sulfate with a concentration of sulfate ions of 50 g per dm^3. This concentration was justified by the author [6] in paper [7]. Samples were exposed to corrosion cyclically with the following steps: saturation with corrosive solution within 48 hours; drying at 105 °C to constant weight; cooling the samples to room temperature. Strength characteristics of ceramics were investigated after completion of 5, 10, 15 and 20 full cycles.

3. Results and discussion

3.1. Selection of mortar composition

In the process of Portland cement hydration, various soluble compounds can be formed. First of all, calcium hydroxide is formed during the hydrolysis of tricalcium silicate. Its solubility at the temperature of 20 °C is 1.3 g per liter [8].
It is also important to note that Portland cement with an increased content of active mineral additives can bind calcium hydroxide almost completely [1].
Thus, Portland cement used for masonry mortar preparation should contain:
- active mineral additive (granulated blast furnace slag, grounded natural additives in the form of a flask, diatomite, trepel, microsilica).
- the minimum amount of alite, that forms a significant amount of soluble calcium hydroxide during hydration process;

Besides, according to GOST 28013-98, the presence of alkaline-earth oxides in the form of sodium and potassium oxides should be limited in the masonry solution. The maximum content cannot exceed 0.6 %.

It is not allowed to use antifreeze and plasticizing additives containing sodium sulfates, nitrates, formates and carbonates in the masonry solution. In order to determine the composition of additives, methods of physicochemical analysis, for example, IR spectroscopy, can be used.

In this research the following additives were analyzed: "Centrifuge TFM 411R" (Figure 2), "Rapid-117", "Azolite-TR" and calcium nitrate. The IR spectra of all additives, except for calcium nitrate, revealed absorption lines characteristic of sodium sulfate (υ = 1113, 1458, 1654 and 3448 cm^{-1}).

Fig. 2: IR spectra: (a) - the plasticizing additive "Centrifuge TFM 411R", (b) - the reference spectrum of sodium sulfate

Calcium nitrate can be used as a complex additive in the masonry solution, as it performs the following functions: acceleration of hardening (additive content of 0.2-1% of cement mass); providing long-term strength (1-3% of cement mass); antifreeze additive (3-5% of cement mass); corrosion inhibition (up to 5% of cement mass). Due to the cationic action, calcium nitrate also reduces the solubility of calcium hydroxide during the hydration of cement, which prevents the formation of calcium carbonate efflorescence. The additive itself gets fully involved into the chemical interaction with cement and does not cause efflorescence even at maximum concentrations (5%).

a b c

Fig. 3: General view of bricks after holding for 28 days in masonry mortar: a, b - with the addition of "Centrifuge TFM 411R", c - with the addition of calcium nitrate

Figure 3 presents the outer surface of bricks, immersed in the solution containing the abovementioned additives. Observations showed that the additive "Centrifuge TFM 411R" promotes the formation of white efflorescence on the surface of the brick even after 28 days of exposure, while bricks, placed in the solution with calcium nitrate, had no signs of salt on their surface.

3.2. The results of studies of the MWCNT influence on the structure of ceramics

Measurements of the porosity of reference and modified samples showed that the addition of MWCNTs does not significantly affect the amount of pores (Fig. 4).

MWCNT content, %	Total porosity, %	Open porosity, %	Closed porosity, %
0	~27.8	~18.4	~9.3
0,001	~28.4	~17.8	~10.4
0,005	~28.3	~18.2	~10.0
0,009	~25.7	~17.9	~7.6

Fig. 4: Porosity of ceramic samples modified with aqueous MWNT dispersions

However, the analysis of the microstructure of the samples showed that the modified ceramics (Fig. 5b) has a more homogeneous structure with smaller and more uniformly distributed pores, than that of a reference sample (Fig. 5a).

Fig. 5: Microstructure of ceramic samples after firing at the magnification of 500x: a - a control sample; b - sample, modified with MWNT

The data obtained [9] on the influence of MWCNT on the strength characteristics of ceramics suggest that the introduction of this additive into ceramic charge will increase the resistance of the brick to salt corrosion. In practice, this will reduce the risk of

peeling and chipping on the surface of the brickwork caused by efflorescence appearance.
To confirm this assumption, samples were tested in a corrosive medium of sodium sulfate solution for 20 cycles (Fig. 6). The first visible signs of salt negative influence were observed already after five cycles. The process of destruction of ceramics began at the top of the samples, as due to the capillary effect, the corrosive solution migrated through the pore structure of the samples and crystallized as sodium sulfate on their surface. With an increase in the number of cycles, the fracture zone shifted downward.
The correlation between the number of test cycles and compressive strength of samples with different concentrations of MWNTs is shown in Figure 6. After 5 cycles, there was a 17% increase in the compressive strength of all samples, which may be due to the formation of corrosion products in the pores of the ceramic material, which compacted the ceramics structure [6]. Recrystallization of anhydrous sodium sulfate Na2SO4 into a 10-aqueous crystalline hydrate Na2SO4 · 10H2O increased its volume by 311%, so that further accumulation of salts in the pores of the material led to an increase in their volume and a destructive influence on the structure of ceramic.

Fig. 6: The compressive strength of ceramic samples in a corrosive medium (Na_2SO_4 solution)

After twenty test cycles, the visible fracture zone extended to the half of the samples height, and the reduction in strength reached 31%. However, samples modified with the dispersion of carbon nanotubes, after aging in a corrosive medium had a higher strength than the reference samples.

4. Conclusions

Thus, to prevent the appearance of efflorescence on the surface of brickwork, it is necessary to use masonry mortar that meets a number of requirements. Portland cement, used for its preparation, should contain an active mineral additive and the minimum amount of alite. It is not allowed to use antifreeze and plasticizing additives containing sodium sulfates, nitrates, formates and carbonates in the masonry mortar.
To increase the resistance of bricks to salt corrosion, aqueous dispersions of multilayered carbon nanotubes can be used during manufacturing process. The introduction of an aqueous dispersion of MWCNT into the composition of the ceramic charge alters the structure of the ceramic matrix, increasing its density and uniformity, thereby improving its strength characteristics. In addition, changes in the structure of

ceramics help to reduce the migration of soluble salts in the brickwork and prevent efflorescence appearance on the surface of brick facades.

References

[1] Yakovlev, G.I., Gailus, A. (2005) Salt corrosion of ceramic bricks. *Glass and ceramics,* No. 10. - pp. 20-22

[2] Politaeva, A.I., Eliseeva, N.I., Yakovlev, G.I., Pervushin, G.N., Gavranek, I., Mikhailova, O.Yu. (2015) The Role of Microsilica in the Structure Formation of the Cement Matrix and the Formation of Efflorescence in Vibro Pressed Products, *Building Materials*. № 2. - pp. 49 - 55.

[3] Inchik, V.V. (2001) Salt corrosion of brick masonry, *Building materials*. № 8. - pp. 35 - 37.

[4] G. Yakovlev, O. Kizinievich, I. Polyanskikh, G. Pervushin, P. Taybakhtina, I. Balobanova. (2017). Damage to Polymer Coating on Facing Brick Surface in Operated Buildings. *Procedia Engineering,* № 195. - pp. 189 – 196

[5] Pudov, I.A. (2013) Nanomodification of Portland cement with aqueous dispersions of carbon nanotubes. Cand. Diss. (Engineering). Kazan, p. 185.

[6] Stryszewska, T. (2014) The change in selected properties of ceramic materials obtained from ceramic brick treated by the sulphate and chloride ions. *Construction and Building Materials*. No. 66. - pp. 268–274.

[7] Stryszewksa, T., Kanka, S. (2013) Corrosion products among brick and concrete as threat to structure durability of industrial chimneys. *Ceramic Materials.* No.3. - pp. 378–386.

[8] Taylor, H. (1996) Chemistry of cement. Trans. from English. - Moscow: Mir, - 560 p.

[9] Ginchitskaya, Yu.N., Yakovlev, G.I, Drohitka, R., Pervushin, G.N., Khritankov, V.F., Kolbina, D.S., Balobanova, Yu.A. (2018) Investigation of the structure and properties of nanomodified construction ceramics. *Building Materials*. No. 1-2. - pp. 27-32.

Belichenko, O.A., Tolmachov, S.M.

PECULIARITIES OF MULTILEVEL ACTIVATION OF CEMENT CONCRETE

1. Introduction

The strength and durability of building materials depends on the characteristics of their structure. To ensure their high values, it is necessary to learn how to manage the processes of the formation and development of the structure. The structure of cement concrete can be represented as a system «structure in structure» [1]. For cement concrete, the sequence of structures is as follows:
- submicrostructure (a true or colloidal aqueous solution of soluble or insoluble substances) is an integral part of the microstructure;
- microstructure (cement paste in an uncured or solidified state) is included in the mesostructure;
- mesostructure (cement-sand mortar or cement-sand solution) is a component of the macrostructure of concrete;
- macrostructure (a large aggregate together with a cement-sandy part), combining all the previous levels.

All levels of the concrete structure are interdependent. Subordination of coarser and less homogeneous structural levels is observed, more dispersed and ordered. The properties of the microstructure determine the properties of the mesostructure. The properties of the mesostructure determine the properties of the macrostructure. The perfection of the more disperse level predetermines the quality of the structure more coarse.

To improve the properties of concrete, researchers proposed various types of activation effects on structural levels. For submicro level (water of mixing, suspensions) physical or physicochemical methods of activation are used. At the microlevel (cement paste), physical, physicochemical or mechanical activation methods are used. At meso level (mortar mixture, fine aggregate) mechanical or chemical activation methods are used.

Physical methods of activation include ultrasonic treatment, steaming, processing in a constant electric field, processing in a magnetic field, electropulse treatment. Physico-chemical activation is carried out with the help of solutions of chemical additives. Chemical activation includes treatment with solutions of alkalis, acids, salts, the use of hardening accelerators. Mechanical activation methods - re-mixing or repeated vibration.

The objects of different activation methods are:
- for physical activation – water mixing, cement paste (submicro-, micro levels of the structure). The consequence is the acceleration of hydrolysis and hydration reactions;
- for physico-chemical and chemical – water mixing, cement paste, mortar and cement-sand mortar concrete mixture (submicro-, micro-, meso- and macro- levels of the structure). The consequence is the condensation of structural levels, hardening of the contact zone, acceleration of contact formation;
- for mechanical activation - cement paste, concrete mixture (micro-, macro- levels of the structure).

All influences influence the structure formation of concrete.

Separately, one can single out structural activation by means of finely divided micro- and nanoparticles [4, 5, 6]. First of all, it affects micro- and meso levels of the structure. It is known that the use of mineral additives contributes to the compaction of these structural levels due to a decrease in porosity [2, 3]. According to our data, the mechanism of activation at the nanolevel obeys the laws of colloid chemistry and is rather complicated [4].

Different types of activation are applied separately, without a scientifically based approach, without taking into account the application time and the mechanism of the activating effect. This leads to the fact that simultaneously applied different types of activation cause the opposite effect. Those. Two or more applied impacts begin to counteract each other - instead of improving the quality of the concrete deteriorate. And it can manifest not immediately, but over time. For example: the use of superplasticizers with a retarding effect + curing in steam to the swelling of the concrete of the product. A similar effect occurs when using a superplasticizer with an accelerating component + curing in steam leads to cracking. The reason is not optimized intensity of impacts and the time of their application.

A consistent (or parallel) effect on a number of structural levels of concrete will increase the uniformity of its structure, leading to the possibility of obtaining highly performance concretes having a complex of high quality indicators.

2. Experimental Program

2.1. Raw Materials

The following materials were used in the studies: purely clinker cement without additions with activity at the age of 28 days 49.3 MPa, cement without mineral additives with activity at the age of 28 days 49.3 MPa, quartz sand of fraction 0.14...2.5 mm, granite crushed stone of 5-10 and 10-20 mm. Superplasticizers: Sika Gold polycarboxylate compounds (manufactured in Switzerland) and Fm 21 (manufactured in Germany) based on sulfonated melamine-formaldehyde compounds. As the microfiller, silica was used with a dispersion of 300 m^2/kg and 1000 m^2/kg. Addition of the distilled water to a concrete mix was used. The CNP were added in to cement system in the form of the watersyspension (hydrosol) with concentration of 0,9 gr/l. The syspension was obtained by dispersion of coal particles in the ultrasonic disperser /1/. The cement paste, samples and concretes were hardened in normal conditions at the temperature of + 20 °C and relative humidity 95 %.

2.2. Experimental Process

Studies of aqueous solutions of superplasticizers and nanoparticles were carried out using optical microscopy. The physical and mechanical characteristics of cement composites were determined by standard methods that correspond to the current regulatory documents.

3. Results and Discussion

Our research has shown that the chemical activation of submicrostructure leads to a change in the properties of mixing water [4, 7, 8]. In Abb. 1, and optical-microscopic

studies of the structure of distilled water are presented. When introduced into distilled water CNP in an amount of 0.075 g/liter (Abb. 1, b), the hydrosol is basically a chaotically located spherical-shaped particle in the result of Brownian motion. Also there are clusters (aggregates) of particles, which form as a result of the action of van der Waals forces.

a

b

c

d

Abb. 1: Optical-microscopic studies of aqueous solutions of superplasticizers and carbon nanoparticles (x100 magnification): a) Distilled water; b) Water + CNP; c) Water + Sika Gold; d) Water + Fm21

In Abb. 1, c, d shows optical microscopic studies of aqueous solutions of superplasticizers. The concentration of aqueous solutions of superplasticizers Sika Gold and Fm 21 was 0.6 %. Studies have shown that fine crystalline particles are observed in the water solution of the superplasticizer Sika Gold (Abb. 1, c). An aqueous solution of the superplasticizer Fm 21 (Abb. 1, d) exhibits particles of elongated shape that are randomly arranged.

With the simultaneous introduction of CNP in the amount of 0.075 g/l and superplasticizer Sika Gold and Fm 21 in the middle part of the hydrosol sample, one can note the presence of a large accumulation of aggregates of predominantly

elongated carbon particles (Abb. 2, a, c). At the edges of the samples, these aggregates combine into larger structures and form associates of the dendritic form (Abb. 2, b, d). Probably, this can be explained by the increased concentration of surfactants at the interfaces of the phases in comparison with the bulk one. Those. the action of surfactants at the phase interface leads to further, more complete, aggregation of carbon nanoparticles.

a b

c d

Abb. 2: Optical-microscopic studies of hydrosols containing ULF together with superplasticizers (x100 magnification): a) Water + CNP + Sika Gold (the middle part of the drop); b) Water + CNP + Sika Gold (the boundary of the drop); c) Water + CNP + Fm21 (middle part of the drop); d) Water + CNP + Fm21 (droplet boundary)

Joint application of physical (heat and moisture treatment) and chemical (application of superplasticizer) activation to the microstructure of concrete (cement stone) to significant increments in the strength of the hardened cement stone (Tab. 1). With the introduction of CNP in the amount of 0.075 g/l and at curing in steam temperature of 60 °C and 80 °C, the strength of the cement stone increases by 65 % and 70 %, respectively. The introduction of a superplasticizer in an amount of 0.03 % of m_c and curing in steam at the temperature strength increases slightly, by 28 % and 20 %, respectively. The introduction of more superplasticizer - 0.3 % of m_c together with curing in steam leads to a greater increase in strength by 35 % and 43 %, respectively.

Tab. 1:
Strength of cement stone after curing in steam

Compositions	Strength increase,% of control, at curing in steam temperature	
	60 ºC	80 ºC
Control composition	100	100
Composition with CNP	165	170
Sika Gold – 0,03 % of m_c	128	120
Sika Gold – 0,3 % of m_c	135	143
CNP + Sika Gold – 0,03 % of m_c	196	230
CNP + Sika Gold – 0,3 % of m_c	159	211

Joint introduction of CNP and superplasticizer, as well as curing in steam of cement stone, leads to a nonadditive effect of strength gain. With the introduction of 0.075 g/l CNP and Sika Gold superplasticizer in the amount of 0.03 % of m_c and steaming at 60 °C and 80 °C, the strength of the cement stone increases almost twofold and more.

It should be noted that the impact of two types of activation (physical and chemical) on the microstructure of concrete leads to nonadditive effects.

Investigations of the strength of cement stone showed (Tab. 2) that as the dispersion of the microfiller increases, its optimum quantity decreases from the point of view of the maximum strength. With the introduction of silica with a dispersion of 300 m^2/kg, the maximum strength increase is observed with a content of 9 % of the cement mass. With an increase in the dispersion of silica to 1000 m^2/kg, its optimum content in terms of maximum strength is reduced to 5 % of the mass of the cement.

Tab. 2:
Strength of cement stone with microfiller of various dispersity

№	Quantity of additive	The strength of cement stone at the age of 28 days, depending on the dispersity of the microfiller, MPa		Strength increase,% of control	
		300 m^2/kg	1000 m^2/kg	300 m^2/kg	1000 m^2/kg
1	Without additive	41,2	41,2	100	100
2	3 % of m_c	46,5	53,2	113	129
3	5 % of m_c	52,4	61,2	127	149
4	7 % of m_c	54,8	47,6	133	116
5	9 % of m_c	64,2	46,2	156	112

It is known that the use of superplasticizing additives in the technology of pressed concrete is less effective than for concrete vibro-compacted. Our investigations showed [8] that the introduction of a superplasticizer (in this case Fm 21) into the composition of compacted fine-grained concrete together with CNP allows not only to increase the strength of concrete, but also to reduce the consumption of a chemical additive (Tab. 3). It is obvious that the combined effect of physical and chemical activation on the mesostructure of concrete (cement-sand mortar mixture or cement-sand mortar) leads to non-additive effects in comparison with the application of each separate type of activation.

Tab. 3:
Influence of CNP and Fm 21 on the strength of pressed sandy concrete after curing in steam

№	Compositions	Rc, MPa	Strength increase,% of control
1	Control composition	37,3	100
2	CNP	55,4	149
3	Fm 21 – 0,5 % of m_c	43,1	116
4	Fm 21 – 0,7 % of m_c	39,2	105
5	УНЧ + Fm 21 – 0,5 % of m_c	64,1	172
6	УНЧ + Fm 21 – 0,7 % of m_c	50,4	135

The effect of reducing the consumption of superplasticizer is observed with the joint introduction of CNP and Sika Golg additive into the vibrocompacted concrete of natural hardening (Tab. 4). With the introduction of CNP, the strength of concretes is increased by 28 %, and when the superplasticizer Sika Golg is introduced in an amount of 0.03% of m_c, the strength practically does not increase. Increasing the consumption of superplasticizer to 0.3 % of m_c leads to an increase in strength of concrete by 23 %. The joint introduction of CNP and superplasticizer Sika Golg in an amount of 0.03 % and 0.3 % of m_c leads to an increase in the strength of concrete by 38 % and 32 %, respectively.

Tab. 4:
Influence of CNP and Sika Golg on the strength of vibro-compacted concretes

№	Compositions	Rc 28, MPa	Strength increase,% of control
1	Control composition	41,7	100
2	CNP	53,2	128
3	Sika Gold – 0,03 % от $m_ц$	43,1	103
4	Sika Gold – 0,3 % от $m_ц$	51,3	123
5	УНЧ + Sika Gold – 0,03 % от $m_ц$	57,4	138
6	УНЧ + Sika Gold – 0,3 % от $m_ц$	55,2	132

Such a complex activation can significantly increase the frost resistance of concrete, reduce abrasion and water absorption of concrete.

Tab. 5:
Physico-mechanical properties of pressed sandy concrete after curing in steam

	Composition without CNP	Composition with CNP
Compressive strength, MPa	31,5	48,1
Density, kg/m^3	2,15	2,38
Water absorption,%	6,15	4,23
Wearing value, g/cm^2	0,65	0,49
Frost resistance, grade	F100	F200

The combined effect of physical activation (pressing pressure, curing in steam) and chemical activation (introduction of CNP) makes it possible to significantly increase the

density of the mesostructure of concrete (Tab. 5). The strength of such sandy concrete is higher than the strength of concrete without adding 1.53 times. The wearing value of concretes with CNP is lower by 32.6 % compared to the control composition. Water absorption is significantly reduced. Frost resistance increases by one or two marks.

Briefly, the mechanism of influence of carbon nanoparticles can be formulated as follows: the introduction of carbon nanoparticles into the submicrostructure of cement concretes will eliminate the limiting stage of the crystallization process - the appearance of the nucleation center of crystallization, and thereby ensure the acceleration of the crystal and structure formation processes. In connection with the presence of ion-electron conductivity of coke particles, their peculiarity is polarization upon adsorption of ions or dipoles onto them with the formation of opposite charges and dipoles and, accordingly, the formation of a strong bond [4]. Carbon nanoparticles, having a negative charge, are adsorbed on positively charged aluminate phases of cement clinker. As a result of surface recharging, early formation of ettringite and hydroaluminate phases takes place. By virtue of electronegativity, the CNP act as ligaments or bridges between ettringite crystals and hydroaluminate crystals, forming a strong spatial framework, which later overgrows with calcium hydrosilicates.

Conclusion

High operational parameters of road cement concretes can be provided by choosing the right activation methods for each level of the structure, assessing their contribution to the overall improvement of concrete quality and directed application of individual types of activation to different structural levels of concrete, taking into account the concrete components.

References

[1] Грушко И.М. Структура и прочность дорожного цементного бетона [Текст] / Грушко И.М., Глущенко Н.Ф., Ильин А.Г. - Харьков: Харьковский государственный университет, 1965. - 135с.

[2] Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов [Текст] / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.: ил.

[3] Теория цемента [Текст] / Под ред. А.А. Пащенко. – К.: Будівельник, 1991. – 168 с.: ил.

[4] Толмачев С.Н. Применение углеродных коллоидных наночастиц в мелкозернистых цементных бетонах [Монография] [Текст] / С.Н. Толмачев, Е.А. Беличенко. – Х.: ХНАДУ, 2014. – 152 с.

[5] Sobolkina A., Mechtcherine V. Dispersion of carbon nanotubes and their influense on the mechanical properties of hardening cemant paste /Sobolkina A., Mechtcherine V. // 18 Internationale Baustofftagung, 12-15 September 2012, Bundesrepublik Deutschland: Tagungsbericht. - Weimar, 2012. – V 2.37.

[6] Jakovlev G.I. Modellierung der Struktur einer mit Kohlenstoffnanosystemen modifizierten Anhydritmatrix / G.I. Jakovlev, I.S. Majeva, A.F. Burjanov, H.-B. Fischer, D.R. Chasejev O.V. Isrjadnova // 18 Internationale Baustofftagung, 12-15 September 2012, Bundesrepublik Deutschland: Tagungsbericht. - Weimar, 2012. – P. 1.50.

[7] Tolmachov S.N. Verbesserung der Qualität der Zementverbundwerkstoffe durch die Anwendung von Kohlenstoff-Nanoteilchen / S.N. Tolmachov, O.A. Belichenko //

19 Internationale Baustofftagung, 16-18 September 2015, Bundesrepublik Deutschland: Tagungsbericht. - Weimar, 2015. - Band 2. - P. 2-555 – 2-561.
[8] Tolmachev S.N. Properties of fine cement concretes with carbonaceous nanoparticles / Tolmachev S.N., Belichenko O.A. // Proceedings of the 4-th International Conference on Concrete Repair 2011 (Germany, Dresden, 26th - 28th September) / Technische Universität Dresden. - Taylor and Francis Group, 2011. – P. 313 – 324. ISBN 978-0-415-61622-5.

Autor:

Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher
Olena A. Belichenko Olena.belichenko@gmail.com
Kharkov national automobile und highway university
The department of production engineering of road building materials and chemistry
st. Yaroslava Mydrogo, 25
61002 Kharkiv, Ukraine

Doctor of Technical Sciences, Professor
Sergey M. Tolmachov Tolmachov.serg@gmail.com
Kharkov national automobile und highway university
The department of production engineering of road building materials and chemistry
st. Yaroslava Mydrogo, 25
61002 Kharkiv, Ukraine

HIGH-QUALITY AND HIGH-STRENGTHEN CONCRETE FOR CAST-IN-SITU CONSTRUCTIONS OF UNIQUE BUILDINGS AND STRUCTURES

S-A. Yu. Murtazaev, M.S. Saidumov, M.Sh. Salamanova, A. Kh. Alaskhanov acad. M.D. Millionschikov's GSOTU, city of Grozny

Abstract

The article is devoted to topical issues of developing high-quality and high-strength concretes with the complex and integrated use of local technogenic and natural raw materials.

The results of the analysis of the raw material base for their further use in effective concrete mixtures for monolithic construction are given. Comparative data on rheotechnological, physico-mechanical and deformative properties of concrete mixtures and concretes on different types of raw materials are presented. The structure and properties of secondary building materials obtained on the basis of technogenic raw materials are studied.

It has been established that concretes based on local technogenic and natural raw materials are characterized by high strength (50 MPa and higher), retention (more than 10 hours), moderate relative shrinkage deformations not exceeding 0.6-0.75 mm/m, and also by a low radius pores, and, consequently, increased resistance and water resistance.

As is known, the use and further development of new-generation concretes, which in the world scientific community have received the generally accepted name "High Performance Concrete", still remain to be an urgent problem of modern construction production, despite the obvious successes achieved in this direction [1,2,4,8].

High-quality concretes are widely used in the construction of precast and cast-in-situ special monolithic structures and are characterized by such unique properties as: water resistance of W 12 and above; frost resistance of F 400 and above; abradability that limits at 0.3-0.4 g cm2; water absorption of 1-2.5%; high resistance to the penetration of chlorides; high gas-impermeability; regulated indicators of deformability (including compensation of concrete shrinkage at the age of 14-28 days of natural hardening).

In the Russian Federation, the experience of using high-quality concrete is associated with the construction of well-known unique complexes - Triumph Palace (Moscow), the highest skyscraper - Lakhta Center (St. Petersburg), the north skyscraper - BC Vysotsky (Yekaterinburg), multifunctional high-rise apartment complex - "Grozny City" (Grozny). Currently, work is underway to build a high-rise construction complex "Akhmat-Tower" (Grozny) with a height of more than 400 meters (Figure 1), the construction of which is impossible without the mandatory application of high-quality concrete with a line of concrete classes up to B150 for the construction of bearing carriers of the tower. This choice is due to the fact that only high-quality and high-strength concretes ensure the guaranteed operational reliability and durability of buildings and structures operating in conditions of various combinations of external influences and the building's own loads [3,8,9].

Figure 1 - Multifunctional complexes in Grozny: "Grozny City" (in use) and the projected tower "Ahmat-Tower"

The theoretical foundations of designing the investigated composites are based on the management of the process of formation of structure and properties due to the use of a wide range of active mineral components, to which strict quality requirements are imposed [4,5,6,7].

So it is required for the production of high-performance concrete of B40-B150 classes to have cement with a stable chemical and mineralogical composition, washed classified sands and fine-grained gravel fractions of 5-10 and 10-20 mm from high-strength rocks, highly dispersed micro-silica and powders of mineral additives, super- or hyper-plasticizers.

The research work related to the development of high-strength concrete compounds and the improvement of their production technology has been carried out in the testing laboratory of the Millionshchikov's Grozny State Oil Technical University for many years. The results of the research are being implemented in the construction of an architectural ensemble in the center of Grozny, which includes the Grozny-Mall shopping and entertainment center, which connects to the Akhmat Tower with a pedestrian bridge-gallery.

In the present work the results on the physical and mechanical properties of concrete with the use of a complex organic-mineral additive made on the local Portland cement and fine-grained mineral fillers (FGMF) are presented: the dust fraction of sifting of concrete scrap (SCS), the ash-and-slag mixture (AaSM), the dust fraction of rocks fragmentation sifting (limestone) and fine quartz sands (quartz).

For the first series of samples, dispersed mineral additives were introduced as a filler, while their amount was about 30% of the weight of the cement. The plastification of the mixtures was carried out by a complex modifying additive D-5 of Russian production in an amount of 2.5%, applied in dry form with the cement. The placeability (aka workability) parameters were determined using standard techniques, and the strength evaluation was carried out on samples-cubes with a rib size of 15 cm that were stored under air-humid conditions and tested at the age of 1, 3, 7 and 28 days.

Plain compositions of concretes with mineral filler showed compressive strength in the range of 43-47 MPa at a cement consumption of about 375 kg/m^3 of concrete [6].

In order to increase the strength of concrete and determine the effect of plasticizing additives on the rheotechnological and strength properties of filled concrete, we conducted a study of the compositions listed in Tables 1 and 2.

Table 1 - Compositions of concretes with various types of mineral filler and D-5 additive

№	FGMF Type	W/C	Material consumption, kg						Workability		Density of concrete mix, kg/m3
			CS	S	C	W	Additives				
							FGMF	D-5	Slump, cm	H, s	
1	Dust fraction of SCS	0,51	1290	520	375	192	110	9,4	15	-	2493
2		0,45	1295	540	375	169			-	13	2495
3		0,39	1299	563	375	145			-	63	2497
4	AaSM	0,50	1282	522	375	188	110	9,4	13	-	2486
5		0,45	1296	530	375	170			3	-	2486
6		0,40	1297	550	375	150			-	45	2487
7	Limestone	0,51	1275	521	375	191	110	9,4	14	-	2478
8		0,45	1295	525	375	168			3	-	2472
9		0,40	1298	542	375	150			-	42	2479
10	Quartz	0,51	1270	529	375	190	110	9,4	15	-	2480
11		0,45	1280	540	375	170			4	-	2479
12		0,4	1290	555	375	150			-	47	2485

Note: W/C - water-cement ratio; C - cement M500 Д0 "Chechencement"; S - sand of the Chervlennaya deposit; CS - crushed stone from the Argunsky career of the Chechen Republic; W - water; FGMF is a fine-grained mineral filler; D - additive D-5 (dosage - 2.5% of the mass of cement); S - Slump; H - hardness of concrete mix.

Table 2 - Properties of concretes with different types of mineral filler and additive D-5

Composition from Table 1	Density of concrete, kg/m^3	Concrete strength, MPa, in days old			
		1 day	3 days	7 days	28 days
1	2323	13,6	21,3	46,8	57,5
2	2345	14,1	21,6	48,5	61,3
3	2371	14,6	22,5	55,6	68,1
4	2316	12,3	18,4	41,3	53,6
5	2351	12,5	19,2	42,9	57,4
6	2357	12,6	20,0	46,2	59,3
7	2308	12,4	20,6	42,9	55,8
8	2358	12,7	20,9	44,0	57,2

9	2363	12,6	20,9	46,5	60,2
10	2332	12,9	20,6	43,8	54,8
11	2361	13,1	20,7	46,6	58,1
12	2392	13,2	21,6	49,9	60,9

The analysis of the obtained data (Tables 1 and 2) shows that the most effective in terms of strength increase kinetics are FGMF from the dust fraction of the concrete scrap siftings in combination with the complex additive D-5. The strength of concrete on the basis of FGMF with a complex plasticizing additive at the age of 28 days was 68.1 MPa (composition 3, table 2), which on the average is 40-50% higher comparing to the concrete strength of the test composition without a plasticizing additive. The daily strength of the compositions studied was 12-15 MPa. However, the preservation of concrete mixtures above the presented compositions did not exceed 3-4 hours.

In order to improve the parameters of workability and preservation of concrete mixes using FGMF from concrete scrap, the second series of test was conducted with the use of the hardening modifier "Linamix RS" in an amount of 0.8% of the cement mass (Table 3).

In addition to the local ones, an imported granite-diabase crushed stone was used as fillers with the grade of M1200-M1400 fraction of 5-10 mm fraction from North Ossetia-Alania.

The results of the studies (Tables 3 and 4) indicate that by introducing a complex additive of type D5 and moderator of the hardening process in combination with mineral filler from concrete scrap, the strength of concrete after 24 hours reaches 20-25 MPa, which averages 30% from the normative 28-day, and the design strength values themselves exceed 90 MPa.

Table 3 - Compositions of concretes with FGMF from concrete scrap and chemical additives D-5 and Linamix RS

№	Material consumption, kg							Workability	
	CS	S	C	W	Additives				
					FGMF	D-5	«Linamix RS »	Slump, cm	H, s
1	1290	530	375	181	110	9,4	3,0	17	-
2	1290	540	375	168	110			2	-
3	1300	560	375	144	110			-	45
4	1200	400	500	273	110	12,5	4,0	18	-
5	1200	450	500	223	110			3	-
6	1230	470	500	173	110			-	55
7	1040	400	600	330	110	15,0	4,8	18	-
8	1100	400	600	270	110			2	-
9	1160	400	600	210	110			-	50

10	1200*	400	500	273	110	12,5	4,0	19	-
11	1230*	470	500	173	110			-	45
12	1040*	400	600	330	110	12,5	4,8	19	-
13	1160*	400	600	210	110			-	60

Table 4 - Properties of concretes with FGMF from concrete scrap and chemical additives D-5 and Linamix RS

Composition from Table 3	Density of concrete, kg/m^3	Concrete strength, MPa, in days old			
		1 days	3 days	7 days	28 days
1	2333	14,2	43,4	55,1	58,1
2	2348	15,5	46,7	57,2	60,6
3	2374	16,1	49,2	67,5	68,4
4	2389	18,5	51,8	71,3	76,1
5	2396	19,2	52,2	73,1	77,6
6	2414	21,8	54,1	75,2	79,2
7	2397	19,8	56,1	76,6	81,6
8	2400	21,2	58,1	79,2	83,0
9	2410	24,4	61,7	81,2	85,4
10	2443	18,6	57,4	78,3	82,4
11	2441	21,5	63,5	83,0	88,4
12	2446	19,6	65,7	84,6	89,7
13	2462	25,2	69,8	87,6	92,5

Thus, the possibility of obtaining concrete classed as B60-B80 (M800-1000), modified with complex organic-mineral additives, consisting of FGMF, superplasticizer D-5 and concrete hardening retarder "Linamix RS" with high storage index (6-10 hours) is established. The results obtained make it possible to recommend the proposed formulations for use in cast-in-situ building with the erection of critical constructions of high-rise buildings and structures.

It is also important that with such relatively high rheological parameters, their daily strength is 15-25 MPa, which significantly exceeds the known literature data for ordinary cements of low activity and that the achieved strength using dispersed fillers based on natural and technogenic products is not inferior to the strength of concrete with microsilica.

Literature

1. Bazhenov, Yu. M., Fine-grained concretes from technogenic raw materials for repair and restoration of damaged buildings and constructions / Yu.M. Bazhenov, D. K-S. Batayev, S-A. Yu. Murtazaev [and others]. - Grozny, 2011. - 342p.
2. Murtazaev, S-A.Yu., Salamanova, M.Sh., High-strength concrete with the use of fractionated fillers from mining rocks wastes and siftings // Journal of Sustainable Development of Mountain Territories No. 1 (23) 2015, pp.23-28
3. Bazhenov, Yu.M., Demyanova, B.C., Kalashnikov, V.I., Modified high-quality concrete / Scientific edition. - M .: Publishing house of the Association of Construction Universities, 2006. - 368 p.
4. Dosho, Y., Development of a Sustainable Concrete Waste Recycling System. "Application of Recycled Aggregate Concrete Produced by Aggregate Replacing Method." // Journal of Advanced Concrete Technology. Japan Concrete Institute. Scientific paper. - 2007. - Vol. 5. - №1. - P.27-42.
5. Yanagibashi, K. A new recycling process for coarse aggregate to be used concrete structure. / K. Yanagibashi, T. Yonezawa, T. Iwashimizu, D. Tsuji, K. Arakawa, M. Yamada. Environment-Conscious Materials and Systems for Sustainable Development. Proceedings of RILEM International Symposium. Tokyo. - 2004. - P.137-143.
6. Lesovik, V.S., Building composites based on the siftings of crushing concrete scrap and rocks / V.S. Lesovik, S-A. Yu. Murtazaev, M.S. Saidumov // Grozny: FSUE "Publishing and printing complex" Groznensky Rabochy ", 2012 - 192 p.
7. Brameshhuber, W., Schubbert, P. Noue Entwicklungen bei Beton und Mauerwerk. Centrum Baustoffe und Material- prufund: Fest-schrift zum 60. Geburgtstag von Prof. Dr.-Jng. Peter Schlupi. 2003. H.2, PP.199-220.
8. Caprielov, S.S., Modified high-strength concretes of classes B80 and B90 in monolithic structures. Part II / SS. Kaprielov [and others] // Building materials. - 2008. - №3. - P. 9-13.
9. Salamanova M.Sh., Development of compositions of durable concrete using composite binder / M.Sh. Salamanova, R.G. Bisultanov, T. S-A. Murtazaeva, M.S-M. Khubaev // Scientific Review. - 2016. - No. 10.- P. 56-65.

Authors: Florea, M.V.A.; Westerhout, W.; Brouwers, H.J.H.

Design, properties and application of artificial aggregates containing fine MSWI bottom ash

Abstract

In this paper, experiments carried out to evaluate the use of municipal solid waste incineration (MSWI) fine bottom ash as ingredient in artificial fine aggregates using cold bonded pelletization are reported. The chemical and physical properties were investigated and a pre-treatment of the bottom ash was carried out to comply with the Dutch legal limits for building materials. All experiments were performed with two different types of cement, a CEM I (Ordinary Portland cement) and a CEM III B (ground granulated blast furnace slag cement). The results obtained from leaching tests show compliance with the limits for building materials. Subsequently, the resulting pellets were used as aggregate in standard mortars, as replacement of norm sand in various fractions. The hardened properties and environmental impact of these mortars were quantified and the influence of the total fine bottom ash content was evaluated.

1 Introduction

Municipal solid waste incineration (MSWI) can drastically reduce the mass and volume of municipal waste, while at the same time generating electricity and heat. In recent years the waste-to-energy plants became an efficient method to deal with the increasing waste per capita [1]. The two main solid by-products of MSWI are bottom ash (BA) with 83-92 %, and fly ashes and other residues (8-17%). Nowadays, 1 ton of incinerated MSW leads to approximately 250-300 kg of bottom ash and 30-50 kg of fly ash [2]. The BA cannot be widely used because of its high amount of heavy metals (such as Sb, Mo, Cu) and salts (such as chlorides and sulfates). For that reason this BA is nowadays used as road base, acoustic barriers, embankments and landfill covers [3]. For all of these applications, isolation options are applied to prevent the leaching of salts and heavy metals in the environment. In the Netherlands a special group is classified for these materials: IBC-materials, which can be used as building materials with isolation-, management- and control measures. Without this application, these materials will lead to excessive emission to the environment. The Dutch government, which stimulates the recycling of the MSWI BA, aims to completely cancel this IBC-materials group in 2020 and apply BA widely as building material [4,5]. However, to fulfil this use of BA in the construction sector, the BA should qualify as non-shaped building material, according to the Dutch Soil Quality Decree [6]. This use of MSWI BA might be useful as aggregate in the building industry, due to the fact that concrete is the most produced material worldwide. Because upgrading this material to new building materials can reduce the use of natural aggregates, this is a sustainable solution.

The pelletization process is a worldwide known technique in the production of artificial aggregates; however, it has not been widely used in the construction sector. Due to the availability of natural resource products and the investment cost, the production cost and energy of the agglomeration process are relatively high [7]. This technique seems suitable for the use of BA to strengthen the aggregates, and the encapsulation of the BA can prevent the leaching of contaminants like chlorides and sulfates. The grain size, sphericality and porosity are important properties of the

pelletized aggregate for the capillary effect and the interlocking effect; these are the main effects for the strength of the 'fresh pellets'. Besides, the chosen binder can influence the growth of the pellets, and the roughness of the pellet surface. The type of aggregate added during the pelletization can influence the water absorption for making the pellets. The binder content, moisture requirements and their interaction effect are the significant factors for achieving maximum pelletization efficiency [8].

2 Materials and methods

2.1 Materials and pre-treatment

The MSWI bottom ash is provided by a waste-to-energy plant in the Netherlands. The used fraction of the MSWI bottom ash is sieved from the total fraction to particles under 1 mm. A washing step is performed in order to lower the leaching of contaminants from the 0-1 mm BA fraction. A complete characterization of the bottom ash and details about its treatment can be found in [9].

2.2. The pelletization technique

The final goal of pelletization was to produce strong fine aggregates below 4 mm to substitute the sand in mortars. To make these fine aggregates, fines below 1 mm of sand and 25%, 50%, 75% and 100% substitution by mass of the sand by 0-1 mm bottom ash were used for this pelletization process. The aim of the pellets was to keep the cement/aggregate ratio the same (0.75) so that the different pellet recipes remain comparable. The water content of the pellets varied in the range 0.15-0.2 by weight of the mix, depending on the bottom ash content.
The pellets were made with a pelletizer, which has a diameter of 57 cm, and a collar height of 8 cm; using results from literature [10], the chosen settings were: an angle of the pelletizer at 47°, the rotation speed at 55 rpm and the mix duration between 10-15 minutes. Several tests with mixes and moisture contents were performed to make the pellets. In the mix only aggregates (BA and/or sand) and cement were added, pre-mixed in order to gain a homogeneous mix. Water was sprayed the first several minutes; the region of spraying the water is in the left upper corner, where no pellets were formed yet. The water was sprayed until an initial sticky state was reached. To avoid the further growing of the pellets, fly ash was added to cover the particles and prevent them from sticking together. Each batch was cured in a closed container at room temperature for 28 days before testing. The density, particle size and leaching of the pellets were then measured, using the same procedure as in [9].

2.3 Mortars preparation and leaching test

Two types of cement were used, CEM I (42.5 N from ENCI) and CEM III (CEM III/B 42.5N LHSR from ENCI). Reference samples were made with cement, pellets as aggregate and water, with a weight of 450 g, 1350 g and 225 g respectively, according to EN 196.
After 28 days curing in humidified air, the mortars were crushed to particle sizes below 2 mm with a jaw crusher, and their leachable chloride content was measured. To estimate the environmental impact of the mortars, leaching test were conducted according EN 12457, the so called cascade test, for 24 hours, L/S 10, 250 rpm. After filtering, the chloride content of the leachate was measured by ion chromatography [8].

3 Results
3.1 Pelletization

The density of the obtained pellets are with the addition of BA quite stable as shown in Figure 1. It can be observed that the density for CEM I is higher than for CEM III. This can be attributed to the lower density of the CEM III relative to CEM I. The reference pellets which are only made with sand have a higher density, which is due to the lower porosity of sand relative to BA.

The chloride leaching of the obtained pellets can be seen in Figure 2. With CEM I the chloride leaching is increasing with an increased substitution of BA. This was to be expected due to the higher chloride content in the BA itself relative to the sand.

Fig. 1 Density of the pellets with % of substituted BA after 28 curing days, using CEM I and CEM III as binder.

Fig. 2 Chloride leaching of pellets with substituted BA after 28 curing days (L/S 10, 24 hours).

However, the chloride content of the CEM III pellets is high with 0% BA, then a decrease is seen, and from 25% until 100% of substitution an increase can be

seen. Besides, the CEM III has a higher amount of chlorides leached than CEM I. This can be due to the fact that CEM III hydrates slowlier than CEM I; however, after a longer curing time, slag cement is known to bind more chlorides than ordinary Portland cement [9].
The obtained PSD of the pellets made can be seen in Figure 3. The obtained pellets achieved a higher content of coarser particles relative to sand; otherwise, all pellets have achieved very similar PSDs.

Fig. 3 PSD of the pellets and the sand fraction, on a logarithmic scale.

3.2 Mortar tests

Figures 4 and 5 show, respectively, the compressive and flexural strength achieved by mortars incorporating the pellets with various contents of BA, after 28 days curing. The reference in these figures (0% BA) refer to mortars incorporating 100% pellets instead of sand, in order to account for the differences in aggregate properties without the influence of bottom ash. These values can be compared with the ones presented in [Br] for mortars using sand as aggregate, which are as follows: 45.5 MPa and 29.9 MPa compressive strength for the CEM I and CEM III mortars, respectively. The corresponding flexural strength achieved after 28 days curing were 5.87 MPa and 5.59 MPa for the CEM I and CEM III mortars, respectively.
In Figure 4 the compressive strength of the mortars containing pellets can be seen. Remarkable is the relatively high strength of the CEM I pellets containing 0% of BA, which nearly corresponds with the standard mortar described above. This indicates the CEM I pellets do not influence the compressive strength at all, so the technique of producing the aggregates is suitable. However, a strength reduction can be seen of

the mortars containing pellets with sand substitution by BA. It can be noticed that the CEM I mortars have a steeper decline in compressive strength in comparison to the CEM III mortars. The compressive strength of the reference pellets-containing CEM III mortar is lower than that of the corresponding standard mortar; however, the addition of BA does not further decrease the compressive strength up to 50% content BA in the pellets.

In Figure 5, the flexural strength of the mortars containing pellets can be seen. The CEM I pellet-containing mortar achieved a significantly higher flexural strength compared to a sand-containing comparable mortar. However, the addition of bottom ash leads to a steep decline in flexural strength. In the case of the CEM III mortars, this decline can be observed already from the reference samples. Furthermore, the difference in flexural strength for the 75% and 100% BA-containing pellet mortars is very low, in contrast with the compressive strength, where clear difference can be noticed for 75% and 100% substitution. The flexural strength is more influenced by the manufacturing technique of the aggregates than their composition (as subsequent BA content).

Fig. 4: Compressive strength of reference mortars and mortars containing pellets with different substitution percentages, after 28 days of curing.

Fig. 5: Flexural strength of reference mortars and mortars containing pellets with different substitution percentages, after 28 days of curing.

Figure 6 presents the amount of leached chlorides from the crushed mortars. All presented mortar mixtures comply with the limit of 616 mg Cl/kg material [6]. The same effect as in the leaching results of the pellets (Fig. 2) can be seen, whereby the CEM I containing samples leach fewer chlorides than the corresponding CEM III samples, which indicates a higher binding of chlorides after 28 days.

Fig. 6 Chloride leaching of mortars containing pellets whereby the aggregates containing different substitution percentage of BA, cured for 28 days.

Conclusions and further study

This study proposes cold bonded pelletization as a suitable technique for the manufacturing of artificial aggregates incorporating MSWI bottom ash. From the presented results, the following preliminary conclusions can be drawn:

- Pellets using CEM I as binder show only a slight decrease in density when BA is incorporated in the pellets;
- The incorporation of bottom ash will lead to a decrease in the density of the pellets when CEM III is used as binder; however, even with a content of 100% bottom ash substitution of the sand, the obtained pellets still have a density of 2.15 g/cm^3;
- The chloride leaching of all manufactured pellets is well under the legal limit for non-shaped materials;
- The incorporation of BA-containing pellets into mortars leads to a more pronounced strength loss when CEM I is used as binder when compared to CEM III;
- All mortar mixtures have low chloride leaching values after 28 days of curing; however, CEM I mortars leach half of the amount of chlorides as CEM III mortars.

Further work will include the comparison between mortars directly containing bottom ash as aggregate and the ones presented here, which incorporate artificial

aggregates obtained through the cold bonded pelletization technique. An investigation into the leaching of other contaminants, besides chlorides, will be conducted. Finally, the difference in the leaching of chlorides between the two types of considered cements will be investigated and modelled.

References

[1] Confederation of European Waste-to-Energy Plants, “Environmentally sound use of bottom ash Bottom ash: a sustainable building material,” pp. 1–6, 2010. 3

[2] G. Boghetich, L. Liberti, M. Notarnicola, M. Palma, and D. Petruzzelli, “Chloride extraction for quality improvement of municipal solid waste incinerator ash for the concrete industry.,” *Waste management & research : the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA*, vol. 23, no. 1, pp. 57–61, 2005. 3, 4

[3] C. C. Wiles, “Municipal solid waste combustion ash: State of the knowledge,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 3894, no. November 1994, p. 20, 1995. 5 Rijksoverheid, “Green Deal Verduurzaming nuttige toepassing AEC-bodemas,” pp. 1–9, 2012.

[4] P. Tang, M. V. A. Florea, P. Spiesz, and H. J. H. Brouwers, “Application of thermally activated municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash fines as binder substitute,” Cem. Concr. Compos., vol. 70, pp. 194–205, 2016.

[5] A. Keulen, M. V. A. Florea, and H. J. H. Brouwers, “Upgrading MSWI bottom ash as building material for concrete mixes,” Proc. 18th Int. Conf. Build. Mater. (ibausil), Weimar, pp. 545–553, 2012.

[6] N. De Minister van Volkshuisvesting Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer en de Staatssec- retaris van Verkeer en Waterstaat, “Regeling bodemkwaliteit (Soil Quality Decree) ” 2007. xvxv, 6, 7, 22, 42, 48, 81

[7] P. Tang, M. V. A. Florea, and H. J. H. Brouwers, “The characterization of MSWI bottom ash,” Proc. 18th Ibausil, Int. Conf. Build. Mater., pp. 2-1162-2–1169, 2012.

[8] W. Westerhout, “Use of MSWI bottom ash fines in mortars. A study to examine the use of bottom ash in recycled mortar aggregates and pellets”, MSc Thesis, Eindhoven University of Technology, 2017.

[9] W. Westerhout, M. V. A. Florea, and H. J. H. Brouwers, “Use of municipal solid waste incinerated (MSWI) bottom ash as fine aggregates in mortars”, 6th International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete, Brno, Czech Republic, 2017

[10] G. Baykal and A. G. Döven, “Utilization of fly ash by pelletization process; theory, application areas and research results,” Resour. Conserv. Recycl., vol. 30, no. 1, pp. 59–77, 2000.

Acknowledgements

The authors wish to express their gratitude to the Cement-Concrete-Immobilisates sponsor group at TU Eindhoven: Rijkswaterstaat Grote Projecten en Onderhoud, Graniet-Import Benelux, Kijlstra Betonmortel, Rijkswaterstaat Zee en Delta - District Noord, BTE, Selor, GMB, Geochem Research, Icopal, BN International, Eltomation, Knauf Gips, Hess AAC Systems, Kronos, Joma, Cement&BetonCentrum, Heros, Inashco (chronological order of joining).

Authors:

dr. Dipl.-Ing. M.V.A.Florea M.V.A.Florea@tue.nl
W. Westerhout, MSc
prof.dr.ir. H.J.H. Brouwers Jos.Brouwers@tue.nl

Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513
5600 MB Eindhoven, the Netherlands

Crack resistance of redispersible powder-ethylene-vinyl acetate copolymer-modified steel fiber-reinforced concrete under thermal fatigue loading

Sifeng Liu[1,2,*]

1. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China
2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education,Tongji University,Shanghai 200092,China

Abstract:

In order to investigate the synergistic effect of re-dispersible powder-ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) and steel fiber on the crack resistance of concrete under thermal fatigue loading, the compressive strength, ultimate tensile strength, ultimate tensile strain and tensile elastic modulus were tested. In addition, XRD, MIP and SEM were used to explain the microstructure mechanism. The results show that steel fiber-reinforced concrete presents a better performance on crack resistance than ordinary concrete, and the synergism of EVA and steel fiber can improve the anti-cracking ability of concrete further.
Key words: Crack resistance; EVA modified steel fiber-reinforced concrete; Thermal fatigue loading; Mechanical properties

1 Introduction

Temperature variation will cause internal stress and form micro cracks in the concrete due to the difference of thermal expansion coefficient of aggregate and paste. This phenomenon is called Thermal Incompatible of Concrete Constitutes (TICC). The TICC effect occurs with the diurnal and seasonal change, causing cyclic stress or strain in the concrete, which eventually leads to the cracking of concrete. That is the thermal fatigue failure of concrete. The concrete failure introduced by the thermal fatigue is easier to occur under an environment of large temperature difference. The thermal fatigue cracks accelerate the erosion of chlorine salts as temperature change causes the micro cracks to increase the permeability of concrete. Therefore, the relationship between the fracture cycle number and stress and temperature must be found through

* Corresponding author: S. Liu, lsf@tongji.eud.cn.

experiment as a way to deduce the thermal fatigue life of the actual components and apply them to the design.

Polymer modification can further improve the fracture toughness of fiber reinforced concrete [1]. This is because the cement hydration and the polymer film formation proceed well to yield a monolithic matrix phase. The polymer films prevent crack propagation, and simultaneously bond the cement hydrate and aggregate strongly. In addition, some chemical reactions will take place between the polymer and inorganic particles such as the interaction of Ca^{2+} with acetate anions (CH_3COO^-) in aqueous solution to form calcium acetate [2]. However, the change of temperature, especially in the glass transition temperature range, has a great influence on the mechanical behavior of the polymer [3]. The glass transition temperatures of polymers used in concrete are about 10°C. That means the polymer will undergo the process of glass transformation during the service of concrete. When the temperature exceeds the glass transition temperature, the polymer film presents toughness, but the brittleness increases when the temperature is lower than the glass transition temperature. Therefore, it is very important to study the polymer modified concrete's mechanical durability that is the ability of structures to maintain their physical and chemical properties after mechanical failure.

The winter temperature in western China is below freezing point and the lowest temperature can be up to -50°C. However, the summer is characterized by a big temperature difference from 5°C to 40°C. According to the research of Zhang et al., the surface temperature of concrete will get up to 80°C to 90°C when the environment temperature is 40°C [4]. With the development of Chinese society, a large number of financial and material resources are applying to the construction of western infrastructure. The thermal fatigue properties of concrete also attract the attention of designers and researchers. But the current research focuses on the effect of freeze-thaw cycle on the performance of concrete. In addition to seasonal freezing and thawing damage, the influence of the thermal-cooling cycle on the strength of concrete is also obvious. By the experimental research the advanced composite is expected to apply in the western China with large temperature difference. Therefore, the mechanical properties and damage laws of polymer modified steel fiber reinforced concrete under thermal-cooling cycling curing are studied in this paper. The damage mechanism of thermal fatigue to polymer modified steel fiber reinforced concrete is also investigated by microstructural characterization.

2 Materials and experimental

2.1 Materials

The steel fiber of ®-S1 made by Sobute New Materials Co., LTD. was used. Table 1 shows its physical properties. Other materials can be referred to [5].

Table 1 Physical properties of steel fiber

Type	Length (mm)	Diameter (mm)	Density (kg/m^3)	Fracture strength (MPa)	Elastic modulus (GPa)	Elongation at break (%)
Indented	30	0.6	7800	>400	>210	<4

2.2 Mix design

During the preparation of concrete, the slump is controlled by the water reducer to 200 mm. Table 2 lists the detail mix design of concrete.

Table 2 The mix design of concrete (kg/m^3)

Nomenclature	Cement	Water	Sand	Gravel	EVA	Steel fiber (V., %)	Water reducer	Slump (mm)
OC	416	171	725	1088	-	-	74	200
SFRC	416	171	725	1088	-	0.5	62	200
ESFRC	416	171	725	1088	33	0.5	33	200

2.3 Preparation and curing of concrete

The solid parts (cement, aggregate with or without EVA) were mixed firstly for 30 s in a forced single horizontal shaft mixer with a capacity of 60 L. And then water and superplasticizer were added and mixed for another 3 min. In the meantime, the steel fiber was scattered evenly in the mixer. The fresh concrete was loaded into the mould and vibrated for 30 s on a vibration table. The samples with moulds were cured for 24 h in a standard condition (temperature of 20°C and relative humidity > 95%). Then the samples were demoulded and cured in the same curing room for 7 d. After that, a part of the concrete was cured in the standard condition continuously. Another part was used for thermal-cooling cycling experiment in a high-low temperature test-box. The specimens were cured at 5°C for 2 h, and then the curing temperature increased to 85°C in 2 h. After cured at 85°C for 2 h, the curing temperature decreased to 5°C again in 2 h. The values of relative humidity in the high-low temperature test-box at 5°C and 85°C were about 60% and 25%, respectively.

2.4 Testing procedures

The preparation and testing of the concrete for physical properties are complied with Chinese standard of the Test Code for Hydraulic Concrete (SL 352-2006, China). The average values of three tests were used as the final results for the compressive strength, ultimate tensile strength, ultimate tensile strain and elastic modulus. Cubic specimens of

15 cm × 15 cm × 15 cm were used for the compressive strength test. The dog-bone specimens (Fig.1) with cross section area of 10 cm × 10 cm were used for the ultimate tensile strength and ultimate tensile strain tests. The secant modulus at 50% ultimate tension strength was calculated. A mechanical tester made by MTS Systems Corporation was used. The loading rate is 0.4 MPa/min.

Fig.1 Specific size of specimen used for ultimate tensile strength test

The cement paste and EVA-modified cement paste with water to cement ratio of 0.41, which is consistent with the concrete, were prepared and cured with concrete for X-ray powder diffraction test by using a Rigaku D/max 2550 X-ray diffractometer at a continuous scanning rate of 2 °/min with Graphite-monochromatized Cu Kα radiation generated at 40 kV and 100 mA.

MIP with an AutoPore IV 9500 V1.09 Mercury Intrusion Pore Apparatus was used to calculate the pore sizes of concrete. The range of pressure is about from 7 kPa to 823 MPa. The sample diameter was ~5-10 mm.

The inorganic portion of the samples by etching the cross-section of samples with hydrochloric acid (HCl) can be removed to see the EVA film in the hardened cement paste [6]. Therefore, in addition to the directly observation of the fracture morphology, the concrete sample was also treated with 1 % hydrochloric acid for 6 min to see polymer films in the hardened cement paste. After etching, the sample was washed with water and dried. FEI QUANTA 650 was used for SEM test. Each sample was gold coated for 2-3 min before viewing in SEM.

3 Results

3.1 Compressive strength

The compressive strength development of concrete under normal curing and thermal-cooling cycling curing is shown in Fig.2. Fig.2a indicates that compared with ordinary concrete, fiber reinforcement improves the early and late compressive strength of concrete, and EVA reduces the compressive strength of steel fiber reinforced concrete, especially the early compressive strength. However, the growth rate of compressive strength of EVA modified steel fiber reinforced concrete is significantly higher than that of ordinary concrete and fiber reinforced concrete. It appears as that the compressive strength of EVA modified steel fiber reinforced concrete has been close to that of ordinary concrete at 157 d. Fig.2b shows that the compressive strength of

concrete increases gradually before 37 d (90 cycles) and begins to decline after that. The compressive strength loss rate is slightly reduced by the addition of steel fibers. But EVA can significantly reduce the loss rate of concrete compressive strength. It appears as that after 450 cycles the strength of EVA modified steel fiber reinforced concrete is still lower than that of steel fiber reinforced concrete, but it is slightly higher than that of ordinary concrete.

(a) Normal curing

(b) Thermal-cooling cycling curing

Fig.2 Compressive strength of concrete under different curing regimes

3.2 Ultimate tensile strength

The ultimate tensile strength of concrete under normal curing and thermal-cooling cycling curing is shown in Fig.3. From the view of Fig.3a, the ultimate tensile strength of concrete is mainly developed before 37 d, and the growth rate is very low after 37 d. Compared with the ordinary concrete, steel fiber slightly increases the ultimate tensile strength of the concrete at 7 d, and the increase rate of the early tensile strength is also improved. EVA sharply reduces the ultimate tensile strength of steel fiber reinforced concrete at 7 d, but the early strength growth rate is very high. After 37 d, the ultimate tensile strength of the steel fiber reinforced concrete has already exceeded the fiber concrete. Fig.3b shows that in accordance with the compressive strength the ultimate tensile strength continues to increase before the 90 cycles, and then begins to decline. When the thermal cycle increases from 90 to 450 times, the ultimate tensile strength of steel fiber reinforced concrete is much higher than that of the plain concrete all the time. After adding EVA to steel fiber concrete, the ultimate tensile strength of steel fiber reinforced concrete is further enhanced, but the increase is not significant. In addition, with the thermal-cooling cycling curing the steel fiber can effectively reduce the loss rate of ultimate tensile strength of ordinary concrete, and EVA can further reduce the ultimate tensile strength loss rate of steel fiber reinforced concrete slightly.

(a) Normal curing (b) Thermal-cooling curing

Fig.3 Ultimate tensile strength of concrete under different curing regimes

3.3 Ultimate tensile strain

The ultimate tensile strain of concrete is shown in Fig.4. It can be seen from Fig.4 that the ultimate tensile strain presents a similar develop law with ultimate tensile strength. Fig.4a indicates that under normal curing steel fiber can effectively increase ultimate tensile strain no matter at early age or later ages; although the ultimate tensile value of ESFRC is low at 7 d, it is the highest after 37 d. when the concrete cured with thermal-cooling cycles, the ultimate tensile strain will decrease after 90 cycles. However, the synergistic effect of EVA and steel fiber on the resistance of reduction of ultimate tensile strain is better than that of adding steel fiber along.

(a) Normal curing (b) Thermal-cooling cycling curing

Fig.4 Ultimate tensile strain of concrete under different curing regimes

3.4 Tensile elastic modulus

The values of tensile elastic modulus of concrete are listed in Table 3. Table 3 shows that steel fiber reduces the elastic modulus of concrete and the synergism of EVA

and steel fiber can reduce the elastic modulus further under normal curing. Compared with normal curing, thermal-cooling cycling curing increases the elastic modulus of OC remarkably. However, thermal-cooling cycles decrease the elastic modulus of SFRC slightly. Addition of EVA in the SFRC will increases the elastic modulus of concrete under thermal-cooling cycling curing when compared with that under normal curing.

Table 3 Elastic modulus of concrete under normal curing (thermal-cooling cycling curing) (GPa)

Curing age (cycles)	7 d (0)	37 d (90)	67 d (180)	97 d (270)	127 d (360)	157 d (450)
OC	31 (31)	38 (33)	39 (33)	33 (31)	28 (39)	37 (45)
SFRC	21 (21)	20 (19)	19 (18)	21 (19)	19 (19)	21 (18)
ESFRC	12 (12)	20 (18)	17 (18)	17 (19)	16 (20)	16 (18)

3.5 Microstructural characterization

3.5.1 XRD analysis

The XRD patterns of cement and EVA-modified cement paste normal cured for 7 d and then thermal-cooling cycling cured for 450 times are shown in Fig.5. It can be seen from Fig.5 that there is no new crystal phase in the EVA-modified paste. The peaks of crystal SiO_2 and $CaCO_3$ are attributed to the mineral admixtures in the ordinary cement. The inert crystal SiO_2 can be used as an internal standard phase to qualitatively analyze the hydration degree of cement by comparison the intensity of anhydrous and SiO_2 [7]. In general, EVA delays cement hydration by absorption on the cement particles [8]. But Fig.5 shows that the intensity of anhydrous is much lower than that of SiO_2 in the EVA-modified paste in comparison with that of pure cement paste. It indicates that EVA increases the cement hydration under thermal-cooling cycling curing.

Fig.5 XRD patterns of ordinary cement paste and EVA-modified cement paste

(a) Pore size distribution

(b) Cumulative mercury intrusion

(c) Pore size distribution after 90 cycles

(d) Cumulative mercury intrusion after 90 cycles

(e) Pore size distribution after 450 cycles

(f) Cumulative mercury intrusion after 450 cycles

Fig.6 Pore structure of OC and ESFRC under thermal-cooling cycling curing

3.5.2 MIP analysis

The Pore structures of OC and ESFRC are shown in Fig.6. It can be seen from Fig.6a that the most probability pore sizes (MPPSs) of OC and ESFRC are close, which

are ~50 nm. The addition of EVA and steel fiber decreases the pores larger than 100 nm. Fig.6c and e show that thermal-cooling cycling curing does not change the MPPSs at 50 nm, but increases the peak value. In addition, thermal-cooling cycling curing increases the pores larger than 100 nm. Fig.6b, d and f illustrate that thermal-cooling curing slightly increases the threshold pore size of OC at 1000 nm. The addition of EVA and steel fiber can significantly reduce the threshold pore size and the cumulative mercury intrusion whether before or after thermal-cooling cycling curing. Those indicate that thermal fatigue loading increases the inner damage of concrete, especially the big capillary pores. However, addition of EVA and steel fiber reduces the porosity and refines the pore size distribution.

3.4.3 Fracture morphology

The fracture morphology of ESFRC under normal curing for 28 d is shown in Fig.7. Fig.7 shows that the interfacial transition zone between aggregate and paste is connected by EVA films. The CH or aggregate is covered by EVA films, too. In addition, many films like fibers in the hardened paste are formed, which can effectively reduce the elastic modulus of concrete.

Fig.7 Effect of EVA film on the microstructure of ESFRC (a-b) observed directly (c-d) eroded by HCl

4 Discussions

The decrease rate of strength of ESFRC is lower because the fiber itself can impede the crack growth [9]. In addition, the bonding strength of steel fiber and matrix can be

improved by EVA films. The physical effects can be summarized as:

（1）The improvement of cement hydration. The curing environment affects the cement hydration. During the thermal-cooling curing, the low humidity accelerates the evaporation of free water in concrete, which is adverse to the cement hydration in later ages. However, the addition of EVA can form films, which makes the pore structure of concrete more complex to reduce the permeability [10]. It means the film formation also can hinder water evaporation. Therefore, the hydration degree of EVA-modified cement is higher than that of pure cement under thermal-cooling cycling curing. In addition, the dispersion of polymer and steel fiber to cement also play a role in acceleration of cement hydration. Furthermore, the EVA also contributes to the dispersion of steel fibers [11].

（2）The improvement of microstructure. The Ca2+ will react with EVA to form calcium acetate [12]. That means the CH will be encapsulated by the EVA films under physical and chemical effects. The thermal expansion coefficient is the highest part in the concrete. In addition, CH is easy to concentrate near the aggregate with the c axis perpendicular to the aggregate surface. Therefore, the modified microstructure can decrease the damage of concrete under thermal fatigue loading. In addition, the improved pore structure also plays a vital role. Although the EVA has air entraining action [13], it also can eliminate the water film and bubbles on the surface of steel fibers [14], which leads to the reduction of total porosity. The synergistic effect of EVA and steel fiber reduces the harmful pores (> 50 nm) to improve the mechanical properties. The pores smaller than 50 nm is related to the deformation, according to the MIP, when compared with OC, the pores of ESFRC smaller than 50 nm is increase, which can increase the ultimate tensile value.

（3）Polymers can enhance the bonding ability of steel fiber and paste by physical and chemical action. The film will be aborted on the steel fiber by physical and chemical action because of the polymer surfactants. At the same time, the ester groups of polymer will form valence bonds with the free electrons on the surface of steel fiber [15]. Therefore, a more complex monolithic structure will be formed in the ESFRC. When subjected to thermal or mechanical loads, the fibers and polymers can simultaneously release the stress concentration at the tip of the crack and divide the cracks into small cracks to prevent the propagation of cracks. The result of concrete fracture is the reduction of effective area under load. EVA films and fibers can increase the effective area under tensile load by stretching. Therefore, compared with SFRC and OC, the ultimate tensile strength and ultimate tensile value of ESFRC are the largest while the modulus of elasticity is the smallest. The anti-cracking index (φ) can be used to evaluate the ant-cracking property of concrete (Eq.1). The higher the index is, the better the anti-cracking property of concrete is. It is related with ultimate tensile strain（ε），the ultimate tensile strength （R），the temperature loading （ΔT）and tensile elastic modulus （E）. According to the results of this study, when compared with OC and SFRC, the crack resistance of ESFRC will be better.

$$\varphi \propto \frac{\varepsilon R}{\Delta TE} \quad \text{Eq.1}$$

5 Conclusions

In the new mixing process of concrete, EVA helps to disperse steel fibers, make the concrete structure more uniform and reduce the porosity of concrete.

The formation of EVA film is helpful to cement hydration, which makes the ESFC denser at later stages and reduces the internal damage of concrete, thus improving the compressive strength and tensile strength of ESFC concrete under thermal fatigue loading. And it can effectively reduce the strength reduction rate under the action of thermal-cooling cycling curing.

The synergism of steel fiber and EVA can effectively improve the anti-cracking properties of concrete under the thermal-cooling cycling curing.

Acknowledgement

This research is funded by National key R & D program (2016YFC0701003) of China.

References

[1] Liu YP. Fatigue Damage Behavior of Steel Fiber-Reinforced and Polymer-Modified Concrete. Journal of South China University of Technology. 2007;35(2):18-22.

[2] Silva DA, Roman HR, Gleize PJP. Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement. Cem Concr Res. 2002;32(9):1383-90.

[3] Heidari-Rarani M, Aliha MRM, Shokrieh MM, Ayatollahi MR. Mechanical durability of an optimized polymer concrete under various thermal cyclic loadings-An experimental study. Construction & Building Materials. 2014;64(30):308-15.

[4] Zhang G, Liu X. Effects of temperature on the concrete properties. East China Highway. 2000(2):56-7.

[5] Liu S, Kong Y, Wan T, Zhao G. Effects of thermal-cooling cycling curing on the mechanical properties of EVA-modified concrete. Construction & Building Materials. 2018;165:443-50.

[6] Afridi MUK, Ohama Y, Demura K, Iqbal MZ. Development of polymer films by the coalescence of polymer particles in powdered and aqueous polymer-modified mortars. Cem Concr Res. 2003;33(11):1715-21.

[7] Liu S, Kong Y, Wang L. A comparison of hydration properties of cement-low quality fly ash binder and cement-limestone powder binder. J Therm Anal Calorim. 2014;116(2):937-43.

[8] Silva DA, Monteiro PJM. Analysis of C 3 A hydration using soft X-rays transmission microscopy: Effect of EVA copolymer. Cem Concr Res. 2005;35(10):2026-32.
[9] Kanellopoulos A, Farhat FA, Nicolaides D, Karihaloo BL. Mechanical and fracture properties of cement-based bi-materials after thermal cycling. Cem Concr Res. 2009;39(11):1087-94.
[10] Kong XM, Wu CC, Zhang YR, Li JL. Polymer-modified mortar with a gradient polymer distribution: Preparation, permeability, and mechanical behaviour. Construction & Building Materials. 2013;38(1):195-203.
[11] Knapen E, Gemert DV. Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers. Cem Concr Res. 2009;39(1):6-13.
[12] Betioli AM, Filho JH, Cincotto MA, Gleize PJP, Pileggi RG. Chemical interaction between EVA and Portland cement hydration at early-age. Construction & Building Materials. 2009;23(11):3332-6.
[13] Hwang EH, Ko YS, Jeon JK. Effect of polymer cement modifiers on mechanical and physical properties of polymer-modified mortar using recycled artificial marble waste fine aggregate. Journal of Industrial & Engineering Chemistry. 2008;14(2):265-71.
[14] Wu SP, Nan CW. Microstructure of steel fiber reinforced polymer-cement-based composites. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science. 2002;17(1):47-9.
[15] Feng LL, Zhou JC, Yan HP. Reinforced mechanism with the polymer latex added in the steel fiber reinforced concrete. Acta Materiae Compositae Sinica. 2002;19(3):46-50.

Corresponding author:

Pro. Dr. SiFeng LIU
School of Materials Science and Engineering
Tongji University,
No.4800, Caoan road, Jiading District,
Shanghai
lsf@tongji.eud.cn

Fomin A.E., Kozhukhova N.I., Fomina E.V., Lesovik R.V., Erofeeva N.V.

Aspects of mechano-activation of silicate binder with industrial raw materials

Abstract.

In this study the variation of particle size in binding system based on lime and west from wet magnetic separation of ferruginous quartzites (WWMSFQ) under shock-centrifugal grinding. The effect of grinding bodies on structure and morphology variations of the binder particles taking into account genetic characteristics of used SiO_2-bearing raw materials. Rational technological parameters were determined and kinetics of grinding process was studied for the binder with 100% replacing of quartz sand by the WWMSFQ.

Introduction.

When production technology for autoclave materials the main factor is chemical reactivity of particles in high-dispersed binder affecting the interaction effectiveness of raw components. Shock-centrifugal grinding machines are normally applied for fine grinding of lime-sand binder in laboratory as well as under production-line conditions [1, 2]. The widely used grinding machine of this type is a ball-and-tube mill due to its simple design, performance reliability, and high productivity. Reducing of working place in shock-centrifugal grinding machines allows using more wear-proof liner that reduces contamination of grinded materials by grinding bodied as well as expanding of service period of the machines.

The optimal rotational speed of ball mill initiates a centrifugal force and provides effective grinding process. Shock-centrifugal grinding is the most reasonable for polycomponent binders containing a lime component. The best results can be achieved in case of grinding of burnt and ground lime up to 3500–5000 cm^2/g. Lime is liable to aggregation, therefore it is better to grind in ball mill where both effects take place: shock and abrasion [3].

One of the key problem when lime grinding in ball mill is aggregation and adhesion of material to working surface and grinding bodies.

Growth of specific surface area of lime intensifies these effects. Effective method to avoid a lime aggregation is grinding jointly with SiO_2-bearing components like quartz sand, slag etc. Production of silicate materials involves a different type of natural and industrial SiO_2-bearing raw materials that allows increasing reactivity during a phase formation and reducing energy consumption [4–6]. Binders, containing components with genetically high reactivity require a less amount of activation energy [7–9]. For example, this component is WWMSFQ

Earlier it was determined, that grindability of WWMSFQ is higher vs. quartz sand [10–12]. Fine grinding of lime in combination with SiO_2-bearing components are relevant and was studied in this paper.

Results and discussion.

In this work, the effect of genetic characteristics of SiO_2-bearing component on structural and morphological characteristics of the binder particles after grinding in ball mill was studied. The binder was with lime – SiO_2-bearing component ratio of 1:1. Quartz sand in the binding system was replaced by WWMSFQ. Lime reactivity was 80%; reactivity of the binding system «lime: SiO_2-bearing component» was 40%. Specific surface area (SSA) of WWMSFQ was 2699 m^2/m^3. Size modulus of quartz sand was 0.98; bulk density was 1440 kg/m^3. As grinding machine, a ball mill with rate speed of 30 min^- was applied.

Figure 1: Effect of SiO_2-bearing component on lime grindability

SSA of binding system «lime – WWMSFQ» during the grinding period is higher than for binding system «lime – quartz sand» (Fig. 1). For WWMSFQ the higher grindability is typical that allows reduction of energy consumption during real production process.

Figure 2: Granulometry of experimental materials at SSA=6000 m^2/m^3: a – quartz sand; b – binding system «lime – quartz sand»; c – WWMSFQ; d – binding system «lime – WWMSFQ»

For both binding systems «lime – quartz sand» and «lime – WWMSFQ» the following effect was observed: adding of lime to the binding system with equal SSA (6000 m^2/m^3) leads to increasing of particle size (Fig. 2). For system «lime – quartz sand» a distinct bimodal particle distribution was observed (Fig. 2 d).

Figure 3: Microstructure of binding systems: a – «lime–WWMSFQ»; b – «lime–quartz sand»

Microstructure of binding system «lime–WWMSFQ» demonstrates strong adhesion of lime to grains of SiO_2-bearing component (Fig. 3). Lime is characterized by good grindability, therefore it comes by a charge in start if grinding period [13]. In binding system «lime–quartz sand» the more intensive particle aggregation was observed (Fig. 3 b), that associated with formation of particles in size range of 40–100 μm (Fig. 2 d.). In binding system «lime–WWMSFQ» the most homogeneous distribution of quartz sand particles coated by lime component was observed (Fig. 3 a). WWMSFQ was characterized by layered structure and generally consisted of sharp and flaky particles.
As WWMSFQ is polymineral component, adhesive force between separate minerals is significantly lower vs. strength of quartz monocrystals in quartz sand. It is due to they have hardness that comparable with rock-forming minerals. During grinding of WWMSFQ the polymineral grains are destructed along a contact interface, therefore

they have a good grindability. By other hand, monomineral grains of quartz sand are isometric and have stepped structure of chip. This SiO_2-bearing component has a high concentration of small fraction (Fig. 3 b).
Agglomeration ability of materials under shock-centrifugal grinding effect in ball mill is associated with crystal structure. The most part of WWMSFQ is metamorphosed chalcedonic quartz. Accessory minerals are magnetite, hematite, ferrous silicate and ferrous carbonate. Likely, polymineral composition of WWMSFQ provides plastic properties.
Shock-centrifugal effect initiates a slip of structural elements relatively to each other [14, 15]. Quartz sand is hard rock containing a lot of covalent forces. By other hands, it is friable rock with good grindability. In case of its grinding in combination with lime shock and centrifugal effect intensify each other. Impact aggregates are formed when compacting of high-disperse quartz particles where grinding bodies contact. When presence of lime the adhesion between particles as high as can save aggregation under slight mechanical effect. High adhesion force between particles is connected with molecular relationship leading to intensive aggregation, but adhesion of material to grinding bodies is reduced [16, 17].
Thus, when fine grinding of lime-bearing binders under shock-centrifugal effect it is necessary to take into account a particle agglomeration associated with heterogeneous composition and genetic characteristics of SiO_2-bearing component.

Acknowledgement

The work is realized in the framework of the Program of flagship university development on the base of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov, using equipment of High Technology Center at BSTU named after V.G. Shoukhov.

References

[1] Kozhukhova N.I., Zhemovsky I.V., Strokova V.V., Kalashnikova V.A. Influence of mechanical and che̲moactivation processes on operational characteristics of geopolymer binder Research Journal of Applied Sciences. 2015. Vol. 10. № 10. P. 620–623.
[2] Fomina E.V., Strokova V.V., Kozhukhova N.I. Application of natural aluminosilicate in autoclave cellular concrete World Applied Sciences Journal. 2012. Vol. 25. № 1. P. 48–54.
[3] Fomina E.V. Increasing of lime binder reactivity when silicate bricks production // Bulletin of BSTU. named after V.G. Shukhov. 2013. № 4. P. 7–11.
[4] Belyakov A.V., Sigaev V.N. Physical and chemical principles of mechanical grinding of inorganic non-metallic materials. Moscow: D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2001. 59.
[5] Khavanov P., Fomina E., Kozhukhova N. The improvement of thermal characteristics of autoclave aerated concrete for energy efficient high-rise buildings

application // E3S Web of Conferences 33, 02073 (2018) doi.org/10.1051/e3sconf/20183302073.
[6] Fomina E., Kozhukhova N., Fomin A., Voitovich E. Problems of energy efficiency when design of construction objects for transport infrastructure//International Scientific Conference Energy Management of Municipal Transportation Facilities and Transport EMMFT 2017. Advances in Intelligent Systems and Computing. Vol. 692. pp. 520–528.
[7] Wolodtschenko A.A., Lessowik W.S. Hydraulisch erhärtende "Grüne" Verbundwerkstoffe auf Basis energiesparender Tone // 19-te Internationale Baustofftagung Ibausil 2015. 1351–1356.
[8] Kozhukhova N.I., Kadyshev N., Cherevatova A., Voitovich E., Lushin K. Reasonability of application of slags from metallurgy industry in road construction // Advances in Intelligent Systems and Computing. 2017. Vol. 692. P. 776–782.
[9] Lesovik V.S. Reducing of energy intensity of construction materials production by using energy of geological and industrial processes / / 18. Ibaus. Internationale Baustofftagung. Weimar, 2012.
[10] Svergusova S.V.,Starostina I.V., Fomina E.V., Porozhnuk L.A., Denisova L.V., Shaihiev I.G. Production of decorative plasters based on mine refuses of ferruginous quartzite // Bulletin of the Technological University. 2016. Vol. 19. № 23. P. 144–148.
[11] E.V. Fomina, N.I. Kozhukhova, J.V. Palshina, V.V. Strokova, A.E. Fomin Effect of Mechanical Activation on Dimensional Parameters of Alumino-Silicate Rocks // Stroitel'nye materialy. 2014. № 10. P. 28–33.
[12] Kozhukhova N.I., Zhernovsky I.V., Fomina E.V., Lebedev M.S., Evtushenko E.I. Features of phase transformations in geopolymers based on bottom-ash mixture containing nano-sized component // International Journal of Pharmacy and Technology. 2016. Vol. 8. № 4. P. 24808–24816.
[13] Alfimov N.I., Kalatzi V.V., Karatcupa S.V., Vishovskaia Ia.Iu., Sheichenko M.S. Mechanical activation as a way of improving the efficiency use of raw materials of different genesis in building material science // of BSTU named after V.G. Shukhov. 2016. № 6. P. 85–89.
[14] Frolov Yu.G. Course of colloid chemistry. Surface effects and disperse systems: college texbook. Moscow: Alliance, 2009. 464.
[15] Hodakov G.S. Fine grinding of construction materials. Moscow: Izdatelstrvo literatury po stroitelstvu, 1972. 239.
[16] Tavangarian F., Emadi R., Shafuei A. Influencz of mechanical activation and thermak treatment time on nanoparticle forsterite formation mechanism // Powder Technology. 198. 2010. P. 412–416.
[17] Volzhensky A.V., Burov Yu.S., Kolokolnikov V.S. Mineral binders. Moscow.: Stroyizdat, 1979. 476

Lesovik, V.S.

Geonik (Geomimetik) – theoretische Grundlage der Baustoffkunde

Die Evolution der Menschheit wird durch die Wechselbeziehung der organischen und anorganischen Welt, durch die Geschwindigkeit der Welterkentnisse, durch die Entwicklung der Wissenschaft und Technologien, durch die Entdeckung und Verwendung der objektiv bestehenden Gesetze und Gesetzmäßigkeiten bestimmt. Dies ist besonders aktuell in unserer Zeit, so zu sagen, in der Zeit der kritischen Etappe der Wechselbeziehungen von der organischen und anorganischen Welt.

Dank dem Eindringen der Möglichkeiten der vierten technologischen Wirtschaftsform wurde das Leben der Menschen wesentlich verbessert, die Arbeitsproduktivität bedeutend erhöht, das Design der Bewohnungsumwelt verändert, aber dabei wurde die Ökologie bedeutend verschlechtert, die Mehrheit von Parametern der negativen Einwirkung auf den Menschen vergrößert.

Die Realisierung der Möglichkeiten der fünften technologischen Wirtschaftform wird auf neuen Gesetzen und Gesetzmäßigkeiten der Elektronen- und Atomenergetik, Informationstechnologien, Ingenieur-, Bio- und Geotechnologien usw. beruhen. Ich meine, daß die Hauptaufgabe von Gelehrten aller Fachrichtungen auf dieser Etappe die Optimierung des Systems „Mensch – Material – Umwelt“ ist. Das ist das komplizierteste Problem, daß nur mit Hilfe der transdisziplinaren Untersuchungen, darunter auch Geonik (Geomimetik), gelöst werden kann.

Die Hauptrichtungen der Geonik, die zur Zeit betrachtet werden, sind die Optimierung des Systems „Mensch – Material – Umwelt“, Architekturgeonik, Erschließung und Bau der unterirdischen Räume, Probleme der Entwicklung (Existenz) der organischen und anorganischen Welt, Entwicklung von Algorithmen und Modellen der Erschaftung und Leitung von Objekten der anorganischen Welt, die Benutzung der Energetik von geologischen und kosmischen Prozessen, die Ausarbeitung der neuen Technologien der Gewinnung von Mineralien und Kompositionmaterialien. (Bild 1).

Bild 1. Geonikrichtungen

Aber bei der Erschaffung der Baustoffe können wir nicht die Qualität und Eigenschaften von Naturanalogen erzielen. Zum Beispiel, das Porenglas mit der Dichte 250-300 kg/m3 hat Festigkeitsgrenzen beim Drücken max. 1,5 MPa, und Porenbasalten, vulkanische Porengesteine mit derselben Dichte haben die Festigkeit um 5-6 Mal größer. Dasselbe kann man auch über Zellbeton der Hydroerhärtung sagen, oder z.B. Mauermörtel. Das ist eine solche anisotrope Textur, die völlig Streifengesteine nachahmt. Aber wenn die Mauer aus Silikatziegel die Festigkeitsgrenze auf Riß etwa 1 MPa hat, so haben die meisten festen Streifengesteine die Festigkeitsgrenze auf Riß bis 70 MPa. Gerade die Untersuchung der Mikrostruktur von Gesteinen gab uns die Möglichkeit, die Qualität von Analogbaustoffen bedeutend zu verbessern.
Für den Schutz des Menschen gegen negative Natur- und Technologeneinflüsse(Bild 2) brauchen wir neue Baustoffe, naturähnliche Technologien ihrer Produktion und eine neue Rohstoffbasis [1-5].

Einfluß von Natur- und Technoprozessen
Architektur und Design der Umwelt
Temperatur der Umwelt
CO_2-Konzetration
Negativ auf den Menschen wirkende Parameter
Tödliche und nichttödliche Waffen
Lärm
Koporistik

Bild 2. Negativ auf den Menschen wirkende Parametern.

In Rahmen der theoretischen Grundlagen der Geonik (Geomimetik) ist die Senkung der Energieintensität durch die Benutzung von geologischen und kosmochemischen Prozessen möglich, durch die Verwendung der energiesparenden Rohstoffe , die durch geologische und kosmochemische Prozesse speziell vorbereitet waren.

Es waren die Technologien für die Produktion einer breiten Auswahl von Kompositbindemitteln [6-8] (darunter von hydro- und frostbeständigen Gipsbindemitteln) vorgeschlagen, mit der Benutzung von neuen Rohstoffarten mit einer hohen inneren Freienergie. Zu diesen Rohstoffarten gehören Tongesteine des nichtvollendeten Stadiums von Prozessen der Mineralbildung und Zone der Sedimentgenese, effusive Gesteine mit amorpher und latentkristalliner Struktur, quarzenthaltende Gesteine des Grünschieferstadiums von Metamorphismus, für die Fehler des Kristallgitters, Einschlüsse des mineralbildenden Bodens, Gas-Lufteinschlüsse usw., sowie andere Arten des technogenen Rohstoffes typisch sind.

Die erhaltenen Baustoffkompositen übertreffen die traditionellen in Betriebskennziffern mit der Einsparung der Klinkerkomponente auf 50-70% und sind für den Bewohnraum des Menschen komfortabel.

Es wurde das Gesetz der Verwandtschaft von Strukturen für anisotrope Materialien formuliert, das die Projektierung von Schichtkompositen und Reparatursystemen auf der Nano-, Mikro- und Makroebene analog der Basismatrix voraussieht, was zur bedeutenden Erhöhung der Adhäsion und Dauerhaftigkeit von Materialien führt. Als Grundlage für die Formulierung des Gesetzes diente die Information, die bei der Untersuchung der Naturanalogen von anisotropen und isotropen Baukompositen erhalten war. (Bild 3).

Schichtgesteine

Silikatziegel

Bild 3. Adhäsion in Abhängigkeit von der Natur der Muster

Es wurde festgestellt, daß die Gesteine, unabhängig von ihrer Genese (magmatische, metamorphe und sedimentäre), die Schichtstruktur haben , deren Schichte durch Mineralien vorgestellt sind, deren Deformationskennziffer und Wärmedehnungskoeffizient sich wesentlich voneinander unterscheiden, nicht nur unbeständig sind, sondern sie haben das Anisotropiekoeffizient 7-9 und mehr im Unterschied von Prototypen mit Anisotropiekoeffizient 2-3. Die Erhöhung der Rißfestigkeitsgrenze der Mauerwerks mit vorgeschlagenen Zusammensetzungen um 3-5 Mal wird durch die Mikrostruktur der Kontaktzone erklärt, z.B. des Keramikziegels und Mörtels (Bild 5

Mauermörtel mit der Beachtung der Verwandtschaft von Strukturen

Der traditionelle Mauermörtel

Bild 5. Einfluß der Zusammensetzungen von Mauermörteln auf die Struktur der Kontaktzone.

Der entwickelte Mauermörtel und der Wandstoff sind praktisch Einmonolith, und in den Konstruktionen mit dem traditionellen Bindemittel ist deutlich die Zone des Kontaktes, die Schwachstelle von Mustern, zu sehen

Die Verwirklichung dieses Gesetzes erlaubt uns, den Kompositbaustoff zu schaffen, dessen alle Komponenten ähnliche deformative und Temperaturcharakteristiken haben. Der Einsatz dieses Gesetz gab die Möglichkeit, Restaurationsgemische, Putz-, Mauer- und Reparaturzusammensetzungen neuer Generation hinsichtlich jeder Art des Wandbaustoffes zu schaffen.

Es wurde die Theorie der technogenen Metasomatose in der Baustoffkunde vorgeschlagen. Das ist ein Stadium in der Evolution der Baustoffkunde, die durch die Anpassung des Komposits zu den sich bei dem Betrieb von Gebäuden und Bauobjekten verändernden Bedingungen charakterisiert wird.

Einer der Mechanismen der Technogenen Metasomatose ist der Gegensatz zwischen der Stoffzusammensetzung und Struktur der Baukompositen und den neuen thermodynamischen Bedingungen, in die sie während des Bauens und des Betriebs von Gebäuden und Bauobjekten geraten. Das sind die kompliziertesten Prozesse (Bild 6), die die Umkristallisation, Diffusion, Dehydratation, kristallchemische Umwandlungen, Transformation in der Kristallgittern des Minerals, Autogenese (Aussondern der Festphase und Lösungen) usw. einschliessen.

Autogenese
(Aussondern der Festphase
aus der Lösung)
Transformation in
Kristallgittern
der Mineralien
Kristallchemische
Umwandlungen
Der komplizierteste Mechanismus
der technogenen Metasomatose
(„Anpassung“ des Komposits)
Umkristallisation
Dehydratation
Diffusion

Bild 6. Parameter der technogenen Metasomatose

Die Projektierung von Baukompositen mit der Beachtung der Theorie der technogenen Metasomatose in der Baustoffkunde gestattet das Voraussehen von Möglichkeiten der „Selbstsanierung“ von Fehlern, die beim Betrieb von Gebäuden und Errichtungen entstehen, und die Erhaltung von den sogenannten „Intellektkompositen“.

Das sind die Materialien, bei dessen Projektierung das System der Wechselbeziehungen mit der Umwelt zugrunde gelegt ist. Es gestattet ihnen, auf äußere Einflüsse durch die „Selbstsanierung“ der entstandenen Fehler zu reagieren, und es beeinflusst positiv das Dreieck „Mensch – Material – Umwelt“ .

Der vorgeschlagene Ansatz wurde auf Kompositbindemitteln auf der Grundlage von Tuff anprobiert, die die günstigsten Bedingungen auf den frühen Stadien der Strukturbildung und Erhärtung von Systemen schaffen. Das führt zur Senkung der Spannungen in dem erhärtenden Komposit und als Folge zur Senkung der Menge und Abmessungen von Mikrorissen, was technisch-ökonomische Effektivität der

Verwendung von Kompositbindemitteln auf der Tuff-Grundlage vorbestimmt, besonders unter den Bedingungen des trockenen und heißen Klimas. Es ist bekannt, daß der Vulkantuff ein heteroporiges Gestein ist. Der Porenraum dieses Gesteins ist seiner Form nach recht kompliziert und besteht aus der Kombination von Poren verschiedener Abmessungen. (Bild 7).

Das Wasser im Gestein befindet sich im komplizierten Zusammenwirken mit seinem Mineralgerüst. Die Grenzen und Korrelationen zwischen ihnen sind bedingt und verändern sich ständig: Dampf; chemisch und physisch gebundenes Wasser; freies und Gravitationswasser.

а *б*

Bild 7. Mikroaufnahmen der Oberfläche: a) des Vulkantuffs; b) des Tuffpulvers

In den Bedingungen des heißen Klimas, wenn der Mangel an der flüssigen Phase im Beton zu beobachten ist, werden die Tuffteilchen, die in den Bestand des Bindemittels eingehen, im Erhärtungsprozeß das gesparte Kapillarwasser abgeben. Dies führt zur Aktivierung von Prozessen der Strukturbildung und zur Synthese der dichteren homogenen Struktur von Materialien im Prozeß der Erhärtung und des Betriebs von Betonen.

Unter der Beachtung der theoretischen Grundlagen der Geonik wurde eine breite Nomenklatur von akustischen, wärmeisolierenden und konstruktionswärmeisolierenden Kompositen auf der Grundlage des Schaumglases entwickelt.

Es waren Materialien für 3-D additive Technologien im Bauwesen vorgeschlagen. Beispiele der additiven Technologien sind nicht selten in der Natur zu treffen. (Bild 8).

a b

Bild 8. Additive Technologien in der Natur und im Bauwesen

Additive Technologien oder die Technologien der schichtweisen Synthese sind heute eine der sich dynamisch entwickelnden Richtungen in der Wissenschaft. In der recht kurzen Zeit seit dem Erscheinen des 3D-Printers erlernten die Menschen das Drucken von Geschirr, Spielzeugen, Maschinen und sogar Menschenorganen und Geweben. Die Nomenklatur von Sachen, die mit der Hilfe des 3D-Printers gedruckt werden können, erweitert sich ständig.

Die Arbeiten an der Entwicklung der Einrichtung für 3D-additive Technologien werden in vielen Ländern der Welt fortgesetzt, aber es gibt zur Zeit keine deutlichen theoretischen Begründungen für die Projektierung und Synthese von Baukompositen. Aber alle Evolutionsumwandlungen beachtend, die im Wohnraum des Menschen vor sich gehen, ist es schwer, zur Entwicklung 3D-Technologien im Baukomplex ohne dies zu übergehen.

Auf der Grundlage der Analyse der genetischen Besonderheiten des Aufbaus und der Zusammensetzung von Streifengesteinen, ihres Alters und ihres Verhaltens zu den Prozessen der Verwitterung und Zerstörung wurden Vorschläge für die Entwicklung der Kompositen für 3D-additive Technologien im Bauwesen ausgearbeitet. Es wurden auch die Zusammensetzungen von wasser- und frostbeständigen Kompositgipsbindemitteln ausgearbeitet, deren Markenfestigkeit in kurzer Zeit erreicht wird. Wir stellen uns vor, daß gerade diese Kompositbindemittel die Grundlage für Entwicklung von 3D-additiven Technologien im Bauwesen werden müssen.

Auf solche Weise trugen monodisziplinare und zwischendisziplinare Ansätze in der Baustoffkunde der Ausarbeitung einer breiten Nomenklatur von Baukompositen bei, deren Hauptaufgabe der Bau von festen und dauerhaften Errichtungen war. Man stellt vor, daß das neue Paradigma zur Zeit das Schaffen von Kompositen für die Optimierung des Systems „Mensch – Material – Umwelt“ ist. Also, es wird ein komfortabler Wohnraum des Menschen geschaffen, berücksichtigend die Tatsache, daß sich der Mensch in der Umgebung von Baukompositen bis zu 70-90% seines Lebens befindet. Das ist die wichtigste Aufgabe von Gelehrten auf dieser Etappe der Entwicklung der Wissenschaft und Gesellschaft. Die Auswahl von Materialien für das Bauen muß in erster Linie durch das breite Komplex von Personencharakteristiken, Bauerdkunde, Ökologie usw. bestimmt werden. Es müssen verschiedene Materialien und das Design des Architekturraums für den Bau von Wohn- und Industriekomplexen, Kinder- und Krankeneinrichtungen, Sozialhäusern u.a. sein.

Die Projektierung und das Schaffen von Materialien für die Optimierung des Raums „Mensch – Material – Umwelt“ ist eine komplizierte Aufgabe, die die Vereinigung der Gelehrten von Dutzenden Richtungen erfordert.

Der einzige Weg für die Lösung dieses Problems ist die Transdisziplinierung – das Mittel der Erweiterung der wissenschaftlichen Weltanschauung, das in der Betrachtung dieser oder jener Erscheinung außerhalb der Rahmen einer wissenschaftlichen Disziplin besteht.

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-03-00352»

literatur:

[1] Lesovik, V. *Geonics (geomimetics). Examples of application in building materials science*. Belgorod,2014

[2] Lesovik, W. Zum Problem der Forchung des System Mensch-Stoff-Umwelt. In: *12. Ibaus. Internationale Baustofftagung*. City published: Weimar.,1994

[3] Lesovik, V. Reducing energy consumption of construction materials production of due to the use of energy of geological and technogenic processes. In: 18. Ibaus. Internationale Baustofftagung. City published: Weimar. 2012

[4] Ali Olad, Polymer / Clay Nanocomposites. Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites. Edited by Dr. Boreddy Reddy. Publisher InTech, pp: 113–138, 2011.
[5] Kiliaris P., and C.D. Papaspyrides, Polymer layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. Progress in Polymer Science, 35: 902–958, 2010.
[6] Emery, S.J, S. Masterson, and M.W. Caplehorn, Sand-clay pindan material in pavements as a structural layer. In the Proceedings of the 21st ARRB and 11th REAAA Conference. Transport. Our Highway to a Sustainable Future, p. 15., 2003.
[7] Howell, J. L., Shackelford, C. D., Amer, N. H., and Stem, R. T. Compaction of Sand-Processed Clay Soil Mixtures. Geotechnical Testing Journal, 20(4): pp. 443—458, 1997
[8] Volodchenko A.N. Sand-Clay Raw Materials for Silicate Materials Production. /., Lesovik V.S. // Advances in Environmental Biology, 8(10) June 2014,Pages: 949–955. – ISSN-1995-0756. – EISSN-1998-1066

Ansprechpartner:

Doctor of Technical Sciences, professor V.S. Lesovik, naukavs@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Glagolev, E.S., Elistratkin, M.Y., Lesovik, R.V., Kurbatov V.L.

Efficient building composites for 3D additive technologies

1. Einleitung/ Indroduction

Today there is a permanent search for new more modern methods and technologies in all spheres of our life that meet the principles of sustainable development. On the one hand new approaches should be more effective from the point of view of preserving the non-limit resources of our planet, having a minimal impact on the environment and on the other hand ensuring a high final quality of the products. The applied goal of scientists from around the world is the creation of comfortable human environment or the optimization of the "human-material-environment" system. This is a complex task that can not be solved without applying of a mono- and interdisciplinary approach. The study of complex systems is possible only through a transdisciplinary approach [1].
One of the new technologies that is developing at the interface of cybernetics, mechanics, materials science and other disciplines is the construction 3D printing of both individual structures and buildings and structures in general [2-4].
A serious obstacle to the large-scale introduction of additive technologies in construction practice is the lack of appropriate raw mixes fully adapted for these purposes as well as methodological recommendations for their development. Developed compositions in the totality of their indicators should be "revolutionary", i.e. significantly differ from traditional ones in order to fully comply with the spirit and requirements of new technologies [5-7].
The development of building composites with properties originally adapted to the construction press requirements and the formation of principles from the acquisition, determines the relevance, theoretical and practical value of research in the designated field.
The process of construction printing can be divided into three main stages having different objectives. The division convention is that technologically the designated stages can be combined in time at the same installations and so on.
Stage 1. Preparation of a molding mixture with the necessary final or intermediate characteristics. Theoretical prerequisites for designing this stage are the basic principles of building materials science including concrete technology. Intermediate characteristics of the mixture are formed when they undergo significant planned changes at subsequent stages, for example, changes in viscosity and rheological characteristics of the mixture during printing. Another option may be the introduction of additional ingredients that ensure the formation of final indicators directly in the process of extrusion. The main output indicators of this stage can be considered the viscosity and rheological features of the mixture, the ability to maintain uniformity (not to separate), the time of properties preservation.
Stage 2. Stacking the mixture in the structure. In 3D additive technologies this step is carried out using a forming device often called the printhead of a construction printer. The work of molding devices can be based on various principles that form the requirements for the molding mixtures properties. The output parameters of this stage are the geometric parameters of the layer of material laid in the construction, the ability to store these parameters for a given time, taking into account all the accompanying external influences (temperature, humidity, wind, vibration, acoustic impact, etc.)
Step 3. Fixing the parameters of the molded layer, achieved by fully setting the molding mass, or due to its significant thickening. The output parameter of the stage is the time

required to assemble the strength of the molded material, sufficient to absorb the loads from the subsequent stacked layers.
As the analysis of publications shows the most widely used principle of the building 3D printer forming device is the extrusion of a plastic mixture from a small nozzle [8-10]. The width and thickness is usually 20 ... 40 mm. The required thickness of the structures is ensured by laying several rows of the mixture with a continuous or cell like filling of the internal space.
For effective work of forming devices, in all considered cases, the mixture must have certain rheological characteristics, among which the most important is the yield strength, viscosity at different mixing speeds, the area of the hysteresis loop, which characterizes the degree of structuring of the system and the rate of its recovery after failure.

2. Versuchsdurchführung/ Experimental program

2.1. Ausgangsmaterial/ Raw Materials

As has been shown in a number of works, the rheology of molding mixtures, in addition to the water content, type and quantity of the plasticizing additive, depends to a large extent on the particle size distribution, the sign and magnitude of the charge, and the number of active centers on the surface of solid particles. These factors are largely determined by the dispersion, the mineral composition of the solid phase and the structure of its surface. This is also based on the modern concept of choosing an effective raw material for building composites, taking into account its genesis and properties [12-16].
The most convenient from a practical point of view way of forming the required rheological properties of materials is the development of appropriate composite astringents.
Under the composite binder (CB) in this case is meant a product obtained by co-grinding or simply mixing an astringent base and a complex of mineral and chemical additives. An important feature of CB is the adaptation of its properties to the specific task solution, which distinguishes it from portland cement and its varieties that have a universal purpose.
Portland cement, gypsum, etc., as well as a mixture thereof, can serve as an astringent basis for CB. As mineral additives - a variety of powdery materials. As chemical additives - any known modifiers.
The role of the astringent base and chemical additives is the formation of the basic properties of the composition, in accordance with the basic principles of building materials science.
Functions of the mineral additive are more diverse:
- direct or indirect influence on the formation of specific properties of the composition, due to the problem being solved. Including physical-mechanical, microstructural, rheological, etc .
- Creation of preset conditions for percolation and management of the hydration processes of the astringent CB base, including ensuring the compatibility of various components;
- Optimization of economic indicators, in particular, an increase in activity with a decrease in the content of the astringent component; a decrease in activity in order to bring it into line with current needs, etc.
The importance and art of the right choice of mineral additive components lies in the fact that the designated problems are solved with the help of a component that has low

chemical activity or does not manifest it at all; as a rule, a low-value natural or secondary product, nevertheless, capable of changing the properties of building compositions in a very wide range.
The physical and mechanical properties of materials and the properties of composite binder were determined by standard methods, with the obligatory condition of ensuring comparability of the results.
The preparation of composite binders was carried out by the joint grinding of commodity Portland cement with mineral additives to a specific surface of 490 ... 520 m^2 / kg.
The preservation in time of the properties of the molding mixtures and the degree of their thickening were evaluated visually.

2.2. Experimental Process

Due to the use of various types of mineral additives based on secondary building materials, a number of composite binders containing 50% of the clinker component corresponding to different rheological types have been obtained (Fig. 1).

Fig.1: Rheological curves of composite binders with 50% of various mineral additives (with superplasticizer): a) waste products of autoclaved aerated concrete; b) recycling waste of heavy concrete; c) waste recycling of lightweight concrete

Fig.2: Effect of gypsum additives on curing of cements: a) no-charge; b) sulfate-resistant with mineral additives

Fig.3: The nature of fracture of the samples when tested on a press

Fig.4: Dependence of the thickening time of the mixture on the number of additives

Fig.5: Effect of baking soda dosing for setting time

Samples were made and tested on different portland cement: conventional without additive and sulfate-resistant with mineral additives. They introduced 5% and 10% of construction gypsum. Ratio binding:sand was taken 1: 1, W / V ratio in all cases was 0.4. The test results are shown in Fig.2.

3. Ergebnisse und Diskussion/ Results and discussion

As can be seen, the use of various products as a mineral additive in the composition of composite astringents obtained by joint grinding has a great influence on the character of their rheological characteristics. Thus, the composition containing waste from the production of autoclaved aerated concrete as an additive (Fig.1a) has a small angle of inclination of the straight branch of the rheogram relative to the "x" axis. Mixtures with such characteristics are the most suitable for the first of the considered extrusion methods since they have the ability to move well through pipelines and to flow out of the nozzle under their own weight with minimal adherence to the equipment walls. However, a very low yield point will lead to self-leveling (spreading) of the molded layer. The small area of the section between the straight and reverse branches of the rheogram is also a sign of a reduced tendency of such a mixture to structure and maintain the attached shape. Thus compositions having a similar type of rheological curve are minimally suitable for use in building printing systems.

The rheogram shown in Fig. 1b, has a more complex character. Mixtures based on composite binder containing heavy quartzite sand quartzite sand, with small gradients of shear rate (approximately corresponding to gravitational effects) have high structural viscosity, which sharply decreases after overcoming some low threshold value of the shear rate gradient. This threshold corresponds to the mixing of the mass with the speed achieved by the operation of the screw feeder. Further increase in the rate of movement of the molding mass occurs without a significant change in the dynamic viscosity. The reverse branch of the rheogram is similar to the straight line, with the same characteristic peak in the region of small gradients of the shear rate, a moderate area of the hysteresis loop, which indicates a rapid restoration of structural viscosity after removal of external influences at practically the same level.

Compositions that have such rheological features, in our opinion, most correspond to the second principle of the work of the forming device - a screw feed. Their important advantage is a fairly easy breakdown of the original structure - which is important for ease of extrusion, and its rapid recovery is almost at the initial level - which is important for fixing the blended shape.

The third type of rheological curve, characteristic for the binder with the addition of ground claydite concrete, differs from the previous one by a large discrepancy between the straight and reverse branches of the rheograms (Fig. 1c), which indicates pronounced thixotropic properties and a low recovery rate of the initial structure of the mixture destroyed by mechanical influences. On the one hand, this implies the ease of controlling the stacking of such formulations under the action of vibration (the third of the discussed principles of the work of forming devices). However, in our opinion, their effective practical application is possible with the use of means for temporarily maintaining the stacked layer, before restoring its original structural viscosity to it. As such technical means may be supporting sliding shields fixed on the molding head of the building printer.

The next important task of organizing the building printing process is to fix the achieved configuration of the molded layer. To its solution, in our opinion, there are three main approaches:

1. Organization of a long holding time between the layers laying, sufficient to grasp them and set the initial strength.
2. The use of mixtures with complex rheological characteristics, which, as mentioned earlier acquire sufficient workability with sufficient intensity of external influences but are capable of structuring and preserving the shape under the action of gravity and weight of the subsequent layer(s).
3. Programming the setting time of the mixture which is possible due to the use of strong accelerators for setting cement systems and retarders of gypsum systems. Perspective is also a combination of features of gypsum and portland cement systems, taking into account the peculiarities of their joint work. This combination can be realized in the format of known composite gypsum binders (CGB) or cement binders with the addition of a limited amount of gypsum which will be discussed in this article.

It should be taken into account that the traditional way of using accelerator additives (introduction at the stage of concrete mixture preparation) in this case goes against the need to preserve the properties of the mixture during the development of its stock in the forming device. Elimination of this contradiction is possible due to continuous preparation in the forming device, or mixing in the basic composition of individual functional ingredients.

Considering the need to reduce the cost of 3D printing compounds [18-21], what is needed from the point of view of maintaining its competitiveness in relation to traditional methods of construction, the following methods were tested:

1. The introduction of limited amounts of gypsum into systems on a cement binder.
2. Mixing of the setting accelerator - baking soda, to a standard solution composition.

Tests of the proposed methods at the first stage were carried out on portland cement, in order to exclude the effect of mineral additives included in the composition of KB on the result.

The main problem with the introduction of gypsum in the composition of cement compositions is the risk of the formation of dangerous types of ettringite, accompanied by a drop in strength or complete destruction of the material. In our case, it is proposed to retain portland cement as the main binder, and to apply gypsum in relatively small amounts to rapidly increase the plastic strength of the mixture. Similarly, the difference from conventional GWP is the absence of a separately introduced active mineral additive, and to prevent the occurrence of destructive phenomena, it is proposed to use sulfate-resistant Portland cement with mineral additives instead of the usual portland cement.

Compositions that do not contain gypsum have standard setting times for cement systems and strength kinetics. The introduction of gypsum in these dosages significantly reduces the strength characteristics of the compositions, in particular the brand strength by 25 ... 30%, which is associated with both a decrease in the proportion of cement in the mixed binder, and it with a negative effect on the course of the processes of structure formation.

It is noteworthy that the speed at which the compositions are fortified with the addition of gypsum is practically independent of the amount of the latter. The likely cause of these phenomena is the presence of ettringite in these systems, both in the primary and secondary forms. The formation of the primary ettringite does not result in a noticeable reduction in strength, as evidenced by the high relative early strength (7 days) of 80% of the control composition for the no-additive cement. The transition of a part of the primary ettringite to the secondary one slows down the process of strength In the case of sulfate-resistant cement the degree of retardation of this process is significantly lower due to less favorable conditions for the transition of ettringite to the secondary form due to the binding of a part of the lime with an active mineral additive. Primary ettringite, probably has a micro-reinforcing effect on the cement stone, contributing to its strength. This can be confirmed by the type of samples after the press test (Fig. 3). The degree of their mechanical damage sharply decreases as the dosage of gypsum increases, while the load-bearing capacity of them has been completely lost.

As can be seen from Fig. 4, the gypsum additive copes well with the main task entrusted to it - providing a quick controlled setting of the mixture, reducing it to a reasonable minimum (2 min) with an addition of 10%. The introduction of the addition of plasticizer is a countermeasure with an excessively fast thickening and allows more precise regulation of this process, simultaneously providing an increase in the strength of concrete additive molding.

Technically work with similar compositions is possible with the continuous preparation of the mixtures directly in the forming device before extrusion.

The introduction of baking soda solution into a molding mass containing no setting accelerators by mixing it in the molding device before extrusion allows it to thicken after a predetermined period of time Fig. 5. In this case, the initial mixture without the setting accelerator retains its original properties for more than 30 minutes, which is quite sufficient to generate a reserve of the mixture in the forming device. In addition, re-mixing the mixture reduces its tendency to delamination, accelerates setting and a set of initial strength.

4. Zusammenfassung/ Conclusions

1. Rational selection of composite binders composition allows to lay the foundations for the required character of rheological characteristics of molding mixtures dictated by the features of the technology of additive manufacturing of building structures with minimal costs. In addition the study of rheological parameters of mixtures can be used as one of the criteria for assessing the suitability of the formulations to be developed for such technologies which is necessary for their large-scale introduction into everyday construction practice.
2. As a means of ensuring the setting of the molding mixture at a given time in the construction press it is proposed:
- the use of sulfate-resistant portland cement with mineral additives with the introduction of up to 10% of building gypsum (from the cement mass) together with the superplasticizer SP-1, which allows the programmer to accurately program the moment of setting the mixture in the interval 2 ... 10 min. The intensity of the destructive processes associated with the formation of ettringite is at an acceptable level not causing concern for the behavior of this composition in the future. There is a micro-reinforcing effect from the appearance of the primary ettringite (fibrous crystals). The realization of this method is possible by mixing the mixture in a continuous mode immediately before extrusion.
- mixing of baking soda solution (or similar additives) in the initial composition (not containing accelerators) in the forming device immediately before extrusion makes it possible to set the mixture in a time interval of 5 ... 20 min which corresponds to the construction printing technology features.

Literatur/ References

[1] Lesovik, V.S.: *Architectural Geonics. A glance into the future*, Bulletin of Volgograd State Architectural and Construction University. Series: Construction and architecture 31-1 (2013), S. 131-136.

[2] Ivasyuta, A.V.; Ivanov, N.A.: *Prospects of using 3d-printing technology in the construction of buildings and structures*, Scientific review 9 (2016), S. 52-55.

[3] Litvintseva, E.: *The battle for 3D: whether "printed" houses will live in Russia*, Building materials, equipment, technologies of the XXI century 9.10 (2016), S. 48-49.

[4] Roshchin, V.A.; Gnezdilov, S.G.: *Application of volumetric printing in construction*, Mechanization of construction 77.4 (2016), S. 16-21.

[5] Luneva, D.A.; Kozhevnikova, E.O.; Kaloshina, S.V.: *Application of 3d-printing in construction and prospects for its development*, Bulletin of Perm National Research Polytechnic University. Construction and architecture 8.1 (2017), S. 90-101.

[6] Permyakov, M.B.; Permyakov, A.F.; Davydova, A.M.: *Additive technologies in construction*, European Research 1.24 (2017), S. 14-15.

[7] Rudnev, I.V.; Zhadanov, V.I.; Sobolev, M.M.: *Additive technologies in construction. Problems and prospects*, In the collection: University complex as a regional center of education, science and culture materials of the All-Russian Scientific and Methodological Conference. Orenburg State University (2017), S. 932-935.

[8] Vatin, N.I.; Chumadova, L.I.; Goncharov, I.S.; Zykova, V.V.; Karpenya, A.N.; Kim, A.A.; Finashenkov, E.A.: *3D printing in construction*, Building of unique buildings and structures 1.52 (2017), S. 27-46.

[9] Savitsky, N.V.; Shatov, S.V.; Ozhischenko, O.A.: *3D-printing of construction objects*, Bulletin of the Pridneprovsky State Academy of Construction and Architecture 3.216 (2016), S. 18-26.

[10] Lesovik, V.S.; Chernysheva, N.V.; Glagolev, E.S.; Drebezgova, M.Yu.; Ermolaeva, A.E.: *3D additive technologies in the field of construction*, In the collection: Intellectual building composites for green building International scientific and practical conference dedicated to the 70th anniversary of Honored Scientist of the Russian Federation, Corresponding Member of RAASN, Doctor of Technical Sciences, Professor Valery Stanislavovich Lesovik (2016), S. 157-167.

[11] Gerasimov, M.D.; Gorshkov, P.S.; Brazhnik, Yu.V.; Grudina, V.A.: *Development of proposals on the use of variation nozzles for a building 3d printer*, Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov 5 (2017), S. 89-97.

[12] Lesovik, V.S.; Suleymanova, L.A.; Suleimanov, A.G.; Kara, K.A.: *Non-autoclaved aerated concrete on composite astringents for energy-efficient construction*, Bulletin of the Belgorod State Technological University 4 (2010), S. 47-52.

[13] Alfimova, N.I.; Lesovik, V.S.; Savin, A.V.; Shadsky, E.E.: *Prospects for the application of composite binders in the manufacture of reinforced concrete products*, Vestnik of the Irkutsk State Technical University 5. 88 (2014), S. 95-99.

[14] Veshnyakova, L.A.; Frolova, M.A.; Eisenstadt, A.M.; Lesovik, V.S.; Mikhaylova, O.N.; Makhova, T.A.: *Assessment of the energy state of raw materials for building materials*, Building materials 10 (2012), S. 53-55.

[15] Kuprina, A.A.; Lesovik, V.S.; Elistratkin, M.Yu.; Ginzburg, A.V.: *Composite binders for effective mortars*, Scientific and practical conference dedicated to the 85th anniversary of Honored Scientist of the Russian Federation, Academician of RAASN, Doctor of Technical Sciences, Bazhenov Yuri Mikhailovich Belgorod, 2015.

[16] Krasikova, O.: *Development of cement mixtures with additives based on the mineral base of the Republic of Mari El for printing building structures for various applications for small-format 3d printers*, In the collection: Intellectual Property and Modern Technology and Technologies for Economic Development, materials of the IV Republican Youth Scientific and Practical Conference in the framework of the All- forum "Engineering staff - the future of Russia's innovative economy" (2016), S. 42-45.

[17] Volodchenko, A.N., Lesovik, V.S.: *Rheological properties of a gas-concrete mixture on the basis of non-traditional raw materials*, Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov 3 (2012), S. 45-48.

[18] Udodov, S.A.; Belov, F.A.; Zolotukhina, A.E.: *3d-printing in construction: a new direction in the technology of concrete and dry construction mixtures*, In the collection: International innovation research Collection of articles of the winners of the VI International Scientific and Practical Conference (2017), S. 58-61.

[19] Kopanitsa, N.O.; Sorokina, E.A.: *Features of the formation of requirements for the construction and technical characteristics of concrete mixtures for 3d printing*, In the collection: Youth, Science, Technology: New Ideas and Prospects (MNT-2016), III International Scientific Conference of Young Scientists (2016), S. 407-410.

[20] Obilova, V.S.; Krutalevich, S.Yu.: *Review of construction projects implemented by additive technologies*, In the collection: Design and Art - the strategy of project culture of the XXI century, a collection of materials of the All-Russian Scientific Conference of Young Researchers (2016), P. 87-90.

[21] Dalinchuk, V.S.; Vlasenko, D.A.: *The main aspects of printing houses using a 3d printer*, Innovative development 2.2 (2016), S. 6-13.

Ansprechpartner/ Autors:

Ph.D., Mikhail Y. Elistratkin
Belgorod State University
University of Technology
named after V.G. Shukhov

308012, Belgorod

elistratkin.my@bstu.ru

Samigov N.A., Djalilov A.T. [1], Karimov M.U. [1], Sattorov Z.M.
Republic of Uzbekistan
Tashkent Architectural - building institute
[1]The Tashkent research institute of chemical technology

DURABILITY OF CONCRETE COMPOSITION WITH THE COMPLEX CHEMICAL ADDITIVE KDj-3

The basic tasks modern material authority are development of ways of the directed formation highly of durable structure composite of materials, reception of concrete with the given operational properties at maximal simple of the "know-how" and economy of raw resources. Thus the creation energy-saving of technology of concrete on the basis of local raw material and secondary resources borrows the special place.

The basic directions of perfection of the operational characteristics of concrete is the improvement of adaptability to manufacture, increase of durability and durability. For the decision of the given task the large attention is given back to development of the new complex chemical additives allowing simultaneously, purposefully to adjust at once some properties of concrete on the basis of hydraulic knitting substances [1, 2, 3, 4].

Now in Uzbekistan and abroad concrete practically of all structures are developed and are made with the chemical additives. The chemical additives used in concrete are made as in our country, and abroad. However complex chemical additives created scientist of Republic of Uzbekistan take root in technology of concrete in the rather limited quantity. It is necessary to note, that the complex chemical additives are multifunctional, simultaneously can lower the contents of water at given remolding effort of a concrete mix, to speed up pretension of a concrete mix, to raise durability of concrete in early age, to ensure ant freezing effect etc.

The introduction of the complex chemical additives in structure of concrete mixes essentially changes their properties, the complex chemical additives increase mobility, reduce beneficial of a concrete mix, that results in increase of durability and simultaneously positively influences increase of frost resistance, durability and on other operational properties of concrete.

For realization of experimental researches on revealing influence of the complex chemical additives on fizik-mechanical properties of concrete used portland cement of factories "Axangarancement" and "Bekabadcement" Republic of Uzbekistan of the stamps PC-400 A0 and PC-400 A20, structure of concrete factory SP OOO "Binokor temir-beton servis" city of Tashkent; the stamp fine-grained of concrete M-200 with large filler of a fraction of 5-10 mm, mobility of a concrete mix 4-5 see. As the complex chemical additive was investigated KDj-3, created scientist of Republic of Uzbekistan.

For revealing optimum structure fine-grained of concrete with the additive KDj-3 4 structures of concrete, with the contents of the additives in quantity 0,5 are used; 1,0; 1,5 and 2 % from weight of cement. The best parameters are received at the contents of the additive KDj-3 in quantity 2%. Samples for realization of experiments served arm by the sizes 4x4x16 см and cubes 10x10x10 see. Under the program of revealings of influence of the additive KDj-3 on change of mobility of a concrete mix, acceleration hardening in early terms and maintenance antifreeze of effect 5 series of samples are made. The first series - control samples without the additive, second with the additive KDj-3 with the contents 2% stored in normal temperature conditions, third, fourth and fifth series of samples stored(kept) in морозильной to the chamber during 4 hours at temperatures – 5^0S, – 10^0S, – 15^0S accordingly. All series of samples were tested by definition of physio-mechanical properties. Terms of test 1, 3, 7, 14 and 28 day after hardening. The results of tests are submitted in the table and figures 1 and 2.

The table: Influence of the complex additive KDj-3 on physio-mechanical properties fineness of concrete

№	The name of samples	The contents of the additive in % from weight of cement	Normal density cement of the test, %	Terms seizure cem. The test at one o'clock, mines.		Average density, kg / м^3	Durability of concrete at compression and bend (MPA) in the age of, day									
							1		3		7		14		28	
				beginning	the end		R_{com}	R_{bend}	R_{com}	R_{bend}	R_{com}	R_{bend}	R_{com}	R_{bend}	R_{com}	R_{bend}
1	Control	0	26	2-30	4-25	2340	0,6 / 3,0	0,2	4,8 / 24	0,9	19,5 / 97	3,5	20,1 / 101	4,8	20,8 / 102	5,4
2	Hardening in normal temperature Conditions	2	22	2-01	3-03	2480	1,2 / 6,0	0,4	7,6 / 38	1,5	25,0 / 125	4,0	27,5 / 137	5,1	31,5 / 157	5,7
3	Hardening after 4 hours of a storage in freezing to the chamber at temperature -5°S	2	22	-	-	2478	0,6 / 3,0	0,3	5,6 / 28	1,3	18,5 / 92	3,7	22,0 / 110	4,6	22,8 / 114	5,4
4	Too at temperature -10°S	2	22	-	-	2475	0,6 / 3,0	0,3	6,7 / 33,5	1,5	18,1 / 90,5	3,6	21,0 / 105	4,6	21,9 / 109	5,1
5	Too at temperature -15°S	2	22	-	-	2465	0,2 / 1,0	0	4,0 / 20	1,0	17,3 / 86,5	3,5	20,3 / 101,5	4,7	21,5 / 105	4,8

The note: Above feature the average meaning of a parameter of durability, under line relatively meaning of a parameter in % from control is given.

Figure. 1. Influence of the complex additive KDj-3 on durability at compression of concrete:
1 - durability of concrete without the additive; 2 - durability of concrete with the additive 2 % from weight of cement hardening at normal temperature conditions;
3, 4, 5 - concrete hardening at temperatures – 5^0S, – 10^0S, – 15^0S accordingly.

Figure. 2. Influence of the complex additive KDj-3 on durability at a bend of concrete:
1 - durability of concrete without the additive; 2 - durability of concrete with the additive KDj-3 in quantity 2 % from weight of cement hardening at normal temperature conditions; 3, 4, 5 - concrete hardening at temperatures – 5^0S, – 10^0S, – 15^0S accordingly.

By the analyses of experimental researches rheological of properties cement of a solution and concrete mix is established, that the normal density cement of the test without the additive makes 26 %, with the additive KDj-3-22 of %, that shows effect plasticization cement of the test (table). The similar picture is observed at study of terms prehension cement of the test without the additive and with the additive KDj-3, where the beginning and end prehension is accelerated on 30 and on 85 of mines., accordingly, that testifies to effect of the accelerator hardening of the complex additive. By results of research is established, that density fine-grained of concrete with introduction of the complex additive KDj-3 is increased on 8-10 of % (table). The introduction in structure fine-grained of concrete of the complex chemical additive KDj-3 raises durability of concrete in all terms hardening. It is necessary to note, that the greatest gain of durability is observed in early terms hardening. The gain of durability is observed in the age of 7 day on 125 %; In the age of 14 day on 137 % and in the age of 28 day on 157 % in comparison with design durability of concrete (fig. 1).
The introduction of the complex chemical additive KDj-3 in a concrete mix results in decrease her power (water) use on 18-20 of %, that results in increase of durability of concrete at compression and at a bend (fig. 1 and 2).
The analysis of the carried out experimental researches of influence of negative temperatures on course of process aquation of cement in structure fine-grained of concrete is revealed, that at temperatures – 5^0S, – 10^0S, – 15^0S in control images water freezes and practically processes aquation of cement stop, in too time in samples with the additive KDj-3 the continuation of process aquation of cement is observed, that testifies about high antifreeze effect of the complex additive KDj-3.

Conclusions

1. The development and application of the multifunction al complex chemical additives is a urgent direction of development of modern technology of concrete for reception high-quality and durable cement of systems;
2. At realization of experimental researches with application of the complex chemical additive KDj-3 are established high mobility and remolding effort, high density and durability fine-grained of concrete;
3. The introduction in structure fine-grained of concrete of the complex chemical additive KDj-3 results in increase of durability in an early stage hardening, that results in simplification of technology of manufacturing of concrete and reduction of the charge of power expenses.

The bibliographic list:

1. Karimov M.U., Djalilov A.T., Samigov N.A. Research of physio-chemical and physio-mechanical properties cement of compositions with addition superplasticizer. // Magazine " Natural and engineering science " №2, 2015, - with. 255-260.
2. Karimov M.U., Djalilov A.T., Samigov N.A. Study of the IR spectra obtained hyperplasticizer and its influence on the physico-chemical and physico-mechanical properties of the cement compositions. // Journal “European applied science” №7, 2015, – p. 26-30.
3. Plenty Д., Daymon M., Agata To. Influence of the additives on electro kinetic of the phenomenon at aquation C_3S and C_3A and cement. A material XII the International congress on chemistry of cement. - Paris, 1980.
4. Savitskiy T.A., Pevar etc., Grinshpan Д.Д. Influence water-soluble of polymers on stability and rheological of property suspension fibrous activated corner. colloidal a magazine. - 2006. - T. 68. №1. - with. 93-99.

Wilsch, G., Gottlieb, C., Günther, T., Millar, S., Völker, T.

Schnelle quantitative Untersuchung von Elementverteilungen in Beton mittels LIBS

1. Das LIBS-Verfahren

LIBS – ist eine Kombination von Laserablation und Plasma-Erzeugung durch einen kurzen (ns) energiereichen (einige mJ) Laserpuls und der Analyse der emittierten Strahlung mittels optischer Spektroskopie. LIBS kann durch das zu Grunde liegende Messprinzip alle Elemente des Periodensystems simultan erfassen [1-4]. Es lässt sich für die Untersuchung von Gasen, Flüssigkeiten oder Festkörpern einsetzen. Das Verfahren liefert nach einer Kalibrierung quantitative Werte. Die Messungen erfolgen automatisiert und erfordern nur eine geringe Probenvorbereitung. Wird ein Scanner zur Bewegung der Probe in der Ebene senkrecht zum Laserstrahl genutzt, lassen sich zweidimensionale Verteilungen der Konzentration von Elementen aufnehmen.

LIBS-Anwendungen sind aus verschiedenen Gebieten, z.B. dem Recycling, der Prozesskontrolle in der Metallindustrie oder der Herstellung von Gläsern, bei der Sortierung von Rohstoffen oder zur Qualitätssicherung in der Pharmaindustrie, bekannt [1,2]. Ein besonderer Anwendungsfall ist die Analyse von Mineralien über mehrere Meter Entfernung direkt auf dem Mars durch ein LIBS-System auf dem Rover Curiosity.

In der BAM wird das Verfahren seit einigen Jahren erfolgreich für die Untersuchung von mineralischen Baustoffen eingesetzt [4-8]. Im Beton kann zwischen der Zementmatrix und den Zuschlägen unterschieden werden. Die Konzentration von potentiell schädigenden Ionen kann somit auf den Zementgehalt bezogen werden. Es kann direkt auf der optisch zugänglichen Oberfläche gemessen werden. Für Eindringprofile werden Bohrkerne mittig geteilt und die Querschnittsfläche linienweise gescannt.

2. Entwicklungsstand der Gerätetechnik

Die Fotos der verwendeten LIBS-Geräte sind in Abbildung 1 (Labor) und in Abbildung 4 (mobiles Gerät) dargestellt. Die grundlegenden Komponenten sind eine Steuereinheit und ein Messkopf, der über ein Kabel daran angeschlossen ist. Die Steuereinheit enthält die Dioden zum Pumpen des Lasers, die Spektrometer und einen PC zur Steuerung, Datenerfassung und Auswertung. Das Verbindungskabel überträgt die Energie der Dioden auf den Laser und die Strahlung des Plasmas, die vom Messkopf erfasst wird, zu den Spektrometern. Der Messkopf enthält den Laser und die Optik, um die Strahlung auf die Probe zu fokussieren und die Strahlung des Plasmas zu erfassen. Er ist auf einem X-Y-Scanner montiert, der das Abfahren von Flächen bis zu 14 cm x 17 cm

ermöglicht. Eine dritte Achse erlaubt die Einhaltung des optimalen Abstandes zwischen dem Laser und der zu untersuchenden Oberfläche. Auf diese Weise können auch raue Proben untersucht werden (siehe Abbildung 1 – Mitte). Im Laborsystem befindet sich der Scanner in einer Kammer - diese erfüllt auch die Anforderungen an die Lasersicherheit. Der Scanner des mobilen Systems verfügt über drei Unterdruckteller, die eine Befestigung an vertikalen Flächen oder über Kopf (siehe Abbildung 4) erlauben.

Abbildung 1: Links: Gesamtansicht des LIBS-Laborsystems. Mitte: Untersuchung einer Probe mit rauer Oberfläche. Rechts: Detailansicht der Probenoberfläche mit Plasma und Düse der Heliumzuführung.

Die wesentlichen technischen Daten des Systems sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Anzahl der gleichzeitig zu erfassenden Elemente hängt von der Komplexität des Geräts ab. Das zugrundeliegende Prinzip erlaubt es alle Elemente und diese auch gleichzeitig zu detektieren. Für quantitative Ergebnisse ist eine Kalibrierung mit Referenzproben erforderlich. Für das hier beschriebene System liegt die Nachweisgrenze für Chlor bei 0,04 M.-%.

Tabelle 1: Technische Daten des LIBS-Systems

Anregungssystem	Nachweissystem
NdCr:YAG-Laser: 1064 nm, 3mJ, 1,5 ns	Spektrometer: Czerny-Turner 1200 Linien/mm, 2048 Pixel temperaturstabilisiert
Ø Laserspot: ca. 80 µm	Bereich 1: NIR 750 nm - 950 nm Bereich 2: UV 230 nm - 500 nm oder VIS 500 nm – 720 nm
Energiedichte: ca. 40 GW/cm²	Elemente: NIR: Ca, O, K, Na, Cl, C, S VIS: Ca, Si, Na, H, He UV: Ca, Si, Mg, Al, Fe, Ag, Ti
Prozessgas: i.d.R. Helium	Länge des Verbindungskabels: 5 m
Scanner	
2D Oberflächenscan $A_{max.}$ = 14 x 17 cm² in einer Kammer für Laborzwecke oder mobile Version für den Einsatz vor Ort (Unterdrucktellern zur Befestigung an vertikalen Flächen oder über Kopf).	

Anwendung im Labor

Ein typisches Ergebnis, das mit dem Laborsystem auf einem Betonkern gemessen wurde, der aus einem mit Chloriden kontaminierten Parkdeck entnommen wurde, ist in Abbildung 2 gezeigt.

Abbildung 2: Typisches Ergebnis des Laborsystems. Dargestellt ist die farbkodierte Konzentration der Elemente, gemessen am Querschnitt (50 mm x 100 mm) eines Betonkerns aus einem Parkdeck (hohe Konzentrationen entsprechen dunklen Farben). In der letzten Spalte sind ein Foto der Probe und die quantitative Chlor-Konzentration dargestellt. Die Gesteinskörnungen sind ausgeschlossen (siehe weiße Bereiche).

Alle Elemente, die den Beton repräsentieren, werden aufgezeichnet. Zusätzlich sind die für die potentielle Schädigung von Beton verantwortlichen Elemente (z. B. Cl, S, Na, K, C) messbar. Die Konzentrationen der Elemente sind farbcodiert (hohe Konzentrationen entsprechen dunklen Farben). In der letzten Spalte (oben) ist zum Vergleich ein Foto des Querschnitts der Probe dargestellt. Unterhalb des Fotos ist die quantitative Chlorverteilung ortsaufgelöst zu sehen. Durch den Ausschluss der Gesteinskörnungen aus den Messdaten (in Cl-Verteilung zu sehen) können die quantitativen Cl-Konzentrationen auf den Bindemittelgehalt bezogen werden. Die Messung auf einer Fläche von 50 mm x 100 mm mit einer Auflösung von einem 1 mm benötigt ca. 5 Minuten.

In Abbildung 3, links, ist ein Foto des Querschnitts einer Probe, zusammengesetzt aus Beton in der unteren Schicht und einem Reparaturmörtel an der Oberseite, gezeigt. Der Beton und der Reparaturmörtel sind beide zunächst chlorfrei. Die Probe wurde mit einer NaCl-Lösung beaufschlagt, um die Leistungsfähigkeit des Reparaturmörtels nachzuweisen.

LIBS-Messungen wurden durchgeführt, indem der Querschnitt Zeile für Zeile mit einem Zeilenabstand von 1 mm und einer Auflösung pro Zeile von ebenfalls 1 mm gescannt wurde. In Abbildung 3 rechts ist die quantitative Chlorkonzentration im Querschnitt farbcodiert dargestellt. Der Reparaturmörtel erfüllt prinzipiell seine Funktion und verhindert das Eindringen von Chloriden. Aber selbst ein kleiner Riss führt zum Eintritt von Chlor in den darunterliegenden Beton.

Abbildung 3: Eindringen von Chloriden aufgrund eines Risses in einem Reparaturmörtel. Links: Foto des Querschnitts eines Betonkerns und der mit LIBS untersuchten Fläche (Fläche 70 mm x 70 mm). Rechts: Farbcodierte Cl-Konzentration im Querschnitt des Betonkerns.

Mobile Anwendungen

Die Hauptkomponenten des Laborsystems und das mobile LIBS-System sind identisch und in Abbildung 4 dargestellt.

Abbildung 4: Links: Steuereinheit des mobilen LIBS-Systems; Mitte: Scanner des mobilen LIBS-Geräts; Rechts: Typisches Ergebnis - farbkodierte Chlorkonzentration, bestimmt an der Querschnittsfläche eines Kerns mit den Maßen 90 mm x 120 mm.

Die Steuereinheit zeigt das Foto links, das mobile Scanner-System ist in der Mitte dargestellt und die an einer Betonprobe gemessene Cl-Verteilung wird beispielhaft rechts gezeigt. Lokal erhöhte Cl-Konzentrationen können durch die ortsaufgelösten Messungen erfasst werden.

Im Folgenden werden zwei Beispiele für erfolgreiche LIBS-Messungen direkt an Bauwerken unserer Infrastruktur vorgestellt.

Bestimmung der Chlorid-Konzentration an einem Küstenschutz-Bauwerk

Die Aufgabe bestand darin, die Chlorid-Konzentration direkt an einem Küstenschutz-Bauwerk an der Nordsee zu bestimmen. Das Bauwerk und das LIBS-System im Einsatz sind in Abbildung 5 zu sehen.

Abbildung 5: Links: Blick auf das zu untersuchende Brückenteil eines Küstenschutz-Bauwerkes an der Nordsee. Mitte: Brückeninspektionsgerät mit mobilem LIBS-Gerät. Rechts: Detailansicht des Scanners an der Unterseite des Brückenabschnitts. Die Befestigung erfolgte durch Unterdruck in den drei Saugtellern des Scanners.

Abbildung 5 zeigt das zu untersuchende Brückenteil (links), das LIBS-Gerät auf einem Brückeninspektionsgerät und den Scanner, der während einer Messung an der Unterseite des Brückenteils angesaugt war. Ziel der Messungen war es, die unterschiedliche Belastung der einzelnen Brückenbereiche durch Chloride aus dem Meerwasser zu bestimmen.

Abbildung 6: Flächenmittelwerte der Chlorkonzentrationen für die verschiedenen Messpunkte am Brückensegment (siehe kleines Bild).

Die Chlorkonzentration wurde an 23 verschiedenen Positionen (siehe Abbildung 6, eingefügtes kleines Bild) an den Unterseiten und der vertikalen Wand des Brückenabschnitts bestimmt. Zu diesem Zweck wurde an jeder Position eine Fläche von 100 mm x 100 mm abgetastet (Messpunktabstand 1 mm) und ein Flächendurchschnitt der Konzentration ermittelt. Abbildung 6 zeigt die Ergebnisse der Messungen an der Wand. Man erkennt deutlich erhöhte Chlor-Konzentrationen im oberen Bereich der

Wand. An drei Stellen liegen die Werte deutlich über dem kritischen Wert (siehe DIN EN 206: 2014), was zur Initiierung der Korrosion der Bewehrung führen kann. Gerade hier muss untersucht werden, wie tief die Chloride in den Beton eingedrungen sind, um den Zustand des Bauteils beurteilen zu können. Dies wurde durch die Entnahme von Bohrkernen und anschließende Untersuchung im Labor erreicht.

3. Zusammenfassung und Ausblick

LIBS ist eine Technik, die die Messung quantitativer Konzentrationen verschiedener Elemente auf Baustoffen ermöglicht. Die Elemente der Hauptkomponenten und zusätzlich die Elemente, die schädliche Ionen repräsentieren, werden bei der gleichen Messung aufgezeichnet. Die Heterogenität des Materials kann im Ergebnis berücksichtigt werden und die Elementkonzentration kann bezogen auf den Bindemittelgehaltes angegeben werden.

Die Messungen sind schnell und automatisiert, so dass eine große Anzahl von Betonkernen in kurzer Zeit ausgewertet werden kann.

Bei Messungen an mehreren Parkhäusern, Brücken und einer Küstenschutzstruktur wurden Chloridgehalte unterhalb der allgemein akzeptierten Grenze für die Initiierung der Korrosion der Bewehrung von 0,5% (bezogen auf den Bindemittelgehalt) sicher erkannt. Dies wurde auch bei den vor-Ort Messungen bestätigt, wobei Staub und Erschütterungen wenig Einfluss auf die Ergebnisse hatten. Das Messsystem hat sich als stabil und robust erwiesen.

Die erhaltenen Ergebnisse und Ergebnisse bilden die Grundlage für die Anwendung der Methode. Eine technische Spezifikation und Regeln für die Anwendung des Verfahrens werden im neu gegründeten Unterausschuss LIBS im Fachausschuss Zerstörungsfreie Prüfung im Bauwesen der DGZfP bearbeitet.

4. Literatur

[1] CREMERS, D; RADZIEMSKI L.: Handbook of Laser-induced Breakdown Spectroscopy, John Wiley & Sons Ltd (2006).

[2] HAHN, D.W.; OMENETTO, N.: Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields. Applied Spectroscopy 66 (2012) 4, pp. 347-419.

[3] AHSAN, A.; BOHLING, C: Operation of LIBS elemental analyzer for inline volume flow analysis of minerals in mining and steel industry, Proceedings of sensor-based sorting & control 2018, pp. 25-28

[4] WILSCH, G.; WERITZ, F.; SCHAURICH, D.; WIGGENHAUSER, H.: Determination of chloride content in concrete structures with laser-induced breakdown spectroscopy. Construction and Building Materials 19 (2005) 10, pp.724-730.
[5] WILSCH, G.; SCHAURICH, D.; WIGGENHAUSER, H.: Imaging Laser analysis of building materials – practical examples. AIP-Conference Proceedings 1335 (1) (2011), pp. 1315-1322.
[6] SAVIJA, B.; SCHLANGEN, E.; PACHECO FARIAS, J.; MILLAR, S.; EICHLER, T.; WILSCH, G.: Chloride ingress in cracked concrete: a laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) study. Journal of Advanced Concrete Technology 12 (2014) 10, pp. 425-442.
[7] MILLAR, S.; WILSCH, G.; EICHLER, T.; GOTTLIEB, C., WIGGENHAUSER, H.: Laser induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) im Bauwesen-automatisierte Baustoffanalyse, Beton- und Stahlbetonbau, 110, 501-510
[8] MOLKENTHIN, A; Laser- induzierte Breakdown Spektroskopie (LIBS) zur hochauflösenden Analyse der Ionenverteilung in zementgebundenen Feststoffen, Dissertation, 2008

J. Link, M. Haist, M. Kromer, H. S. Müller, F. Schilling

Influence of rheological parameters of cement suspensions on the development of flaws in borehole grouting processes

1 Introduction

A key technology for mitigating the CO_2 release by industry is the so-called Carbon Capture and Storage (CCS) technique, which consists of a sequestration of CO_2 from flue gasses and the controlled subterrestrial storage of CO_2. A crucial aspect of this technology is to guarantee the long-term sealing of the storage site and here especially of the borehole. Herefore, during the installation of the borehole, the annulus between the conveying pipe and the rock formation has to be filled tightly with fresh cement grout. In doing so, drilling mud has to be displaced by the grout. In order to improve the quality of the replacement process, spacer fluids with different specific weights are used, creating a boundary to the mud and preventing a mixing of drilling mud and cement slurry [1]. Ensuring a complete filling of the annulus – and in the case of the abandonment process of the borehole itself – thus requires detailed knowledge on the flow behavior and the flow interaction of suspensions with different rheological properties. A key question hereby is to understand the formation mechanisms of typical cementation flaws as shown in Fig. 1 [2, 3].

Fig. 1: Grouted borehole with a casing pipe and various cementation defects as cross-section (left) and in vertical orientation (right). Several flaws are illustrated: (1) channel with remaining unreplaced mud, (2) empty channel without proper sealing, (3) developed cracks causing vertical and horizontal pathways, (4) empty channel around the casing, (5) microannulus as a result of pressure or temperature change, (6) section with increased permeability and (7) section with gas inclusions.

The flow regime of the cement slurry has an essential impact on the filling process. By creating a turbulent flow regime, a displacement horizon – i.e. the interface between the cement slurry and the drilling mud – almost parallel to the cross-section of the borehole can substantially improve the displacement process [4]. Bittleston and Guillot [5] confirm the benefit of turbulent flow and report on an increasing removal rate of mud cakes (i.e. cohesive lumps of mud) at the borehole wall. Besides the turbulent flow, the period of exposure of the mud cake to a turbulent bypassing suspension seems to be the determining factor for removal of the mud and mud cakes [6]. In contrast, the replacement horizon during laminar flow results in a curved shape of the displacement horizon [1]. This increases the risk of embeddings of unreplaced mud in boreholes especially for boreholes with very rough or profiled surface topography. Despite the knowledge about the advantages resulting from turbulent displacement procedures,

investigations by Khalilova et al. [7] show, that the majority of boreholes is grouted using a laminar flow regime.

The controlling mechanisms for the mud displacement process are primarily influenced by the rheological parameters of the suspension, i.e. plastic viscosity and yield strength as well as the difference in density between the used cement grout and the drilling mud [1, 8]. The dominant parameter in case of laminar flow is to be seen in the difference in density between the used media [9]. For higher flow velocities, the plastic viscosity seems to be the controlling parameter [5]. In order to be independent of the flow regime Childers [10] recommends the application of cement suspensions with a relatively high density and viscosity, in order to reach a high quality of replacement. Nelson [1] combines the benefits of slurries with high density and high viscosity to decrease the dependency on the flow regime.

Despite this analytical knowledge, no information is available so far on the effect of the borehole topography, i.e. the macroscopic roughness of the cap rock, onto the flaw formation. Besides that, even for smooth borehole topographies, experimental investigations of grouting processes in larger scales are rare and no substantial information is available to correlate the rheological parameters of the grout directly to the quality of borehole cementing. The presented study therefore investigates the interaction of the rheological properties and the density of the cement suspension, the applied flow regime and borehole surface roughness on the resulting quality of the borehole cementing. The developed borehole simulator has a height of max. 10.8 m and allows to simulate a borehole for CCS- or geothermal applications with different levels of surface roughness. The goal of this research is to develop an engineering model for predicting the amount of flaws and the resulting leakage rates depending on the borehole surface roughness and the rheological properties of the fluids.

2 Experimental program

2.1 Investigated cement slurry

Within the presented project, cement slurries with defined rheological properties in the fresh state and high corrosion resistance against CO_2 attack in the hardened state were developed. Herefore, an API Class G cement was chosen as a binder. The suitability of this cement to create mixes with high corrosion resistance was confirmed in prior research by Hirsch [11]. The composition as well as selected properties of the developed cement suspensions are depicted in Tab. 1. In addition to the cement, different quartz powders were added and the packing density of the cement-quartz-mix was optimized using the packing models of Andreasen [12] and Funk and Dinger [13]. An optimum between packing density and workability was achieved with a Funk and Dinger fit-parameter of n = 0.25 [14]. For the subsequent large-scale filling tests, the mix *MWC-02-A* was selected, as it showed a high specific density, low yield stress, low viscosity and high resistance against sedimentation. The corresponding rheological properties of all mixes are depicted in Fig. 2 and were adjusted to correspond to a pumping rate of 5 dm³/min.

Tab. 1: Compositions of the drilling mud, cement paste and developed cement slurries. *The mix design MWC-02-A was used in this research

Raw material		Drilling Mud	Cement paste	Developed cement slurries	
		Betonite suspension	Class G	MWC-01-A	MWC-02-A*
Class G well cement	[kg/m³]	-	1400	751.9	751.8
quartz powder W3		-	-	256.8	-
quartz powder W12		-	-	515.2	340.0
quartz powder SF800		-	-	288.2	714.1
Bentonil CF (60 kg/m³)		58,30	-	-	-
water		971,70	560	353.1	353.8
superplasticiser		-	-	8.52	9.73
latex suspension		-	-	4.50	4.50
w/c	[-]	-	0.40	0.48	0.48

volume content of solid phase	[-]	-	0.440	0.635	0.633
fresh density	[g/cm³]	1.03	1.94	2.04	2.05
spread flow (DIN EN 1015-3)	[mm]	-	250	390	400

Fig. 2: Rheological properties of a cement paste, an oilwell reference grout and the developed cement slurries (for composition see Tab. 1); left: Dynamic viscosity as a function of the applied shear rate; right: shear modulus |G*| of the suspension as a function of the applied stress determined in oscillatory rheological testing (see [16]). The measurement temperature was set to 23 °C.

2.2 Experimental setup

The simulated borehole consists of multiple segments with the shape of half shells. Two of these half shells are combined to create a borehole segment with a height of 1.2 m (see Fig. 3). Each borehole exhibits a mean clear diameter of 200 mm. By stacking several borehole segments, a maximum height of 10.8 m can be reached, corresponding to 9 segments. The diameter of the borehole was chosen in analogy to a real drilling [15]. The topographies of the borehole surface were specifically varied over the height of the borehole in order to represent different geological layers. This setup enables to simulate the filling process of a real sized borehole and studying the controlling parameters without the need for error-prone downscaling. A key advantage of the chosen experimental setup further is the fact, that the borehole segments can be disassembled after the cementation process and the complete cemented cylindrical core can be extracted. The correlation of the shape of the developed core compared to the surface topography of the artificial rock enables a direct quantification of the resulting cementation flaws and the corresponding quality of the grouting process (see Fig. 3).

The artificial cap rock segments are made of concrete and are equipped with different circumferential serrations representing a drilled artificial cap rock. The heat conductance and thermal dilation of the concrete were designed to resemble typical sandstone rock formations. The serrations simulate voids and irregularities in the borehole topography caused by washouts or drilling erosions of different geological layers. Each serration is characterized by its height *(h)* and depth *(d)* and the subsequent h/d-ratio. The *h* and *d* values were varied in steps of 5 mm based on real down-borehole conditions [15]. Tab. 2 gives an overview on the investigated serration geometries. The borehole was equipped with both temperature and pressure sensors in the contact zone between the artificial cap rock and the fluids in the borehole (see Fig. 3). By analyzing the pressure change in different height levels of the borehole, the cementing job and the replacement horizon can be tracked in detail. The temperature sensors were further used to record the heat of hydration of the hardening cement slurry. To reach realistic environmental conditions for CCS-boreholes, the complete experimental setup was heated to a temperature of 45 °C. The segments herefore are equipped with heating circuits, which allow to adjust the temperature of each segment individually, enabling to realize defined temperature gradients.

Fig. 3: A half-shell shaped segment with a height of 1.2 m and fine serrations (h/d = 15/05) in the lower and larger serrations (h/d = 60/20) in the upper part. Temperature and pressure sensors are located in the middle and at the bottom of the segment (left). The serrations are equipped with defined heights (h) and depths (d) (middle top). A detailed view at fine serrations with a low h/d-ratio (middle bottom). A grouted cylindrical core with a surface topography caused by serrations of the corresponding segment (right).

Tab. 2: Overview of the applied serration geometries within the boreholes. The serrations are defined by corresponding height (h) and depth (d).

		depth (d) [mm]		
		5	10	20
height (h) [mm]	5	X		
	10	X	X	
	15	X		
	20	X	X	X
	30	X	X	
	40		X	X
	60			X
	80			X

2.3 Experimental investigations

Four boreholes with a height of 2.4 m each were filled (see Fig. 4). The simulated primary cementation process was carried out by installing a polyacrylic pipe with an outer diameter of 130 mm and an inner diameter of 100 mm in the middle of the borehole obtaining an annulus of 35 mm. The position of the pipe was closely adjusted to avoid eccentricities. The boreholes were heated up to a temperature of 45 °C. The heated boreholes were filled with bentonite suspension (see Tab. 1) representing the drilling mud. After reaching steady temperature conditions, the cement slurry was pumped into the borehole using the contractor procedure (i.e. from the bottom) at a rate of approx. 5 dm³/min, replacing the drilling mud. Pumping of the cement slurry was stopped after approx. 1.1 times the free volume of the borehole had been pumped, thus rinsing the borehole with fresh cement slurry. Both the rheological and physical properties of the bentonite suspension as well as the cement slurry were carefully investigated. The rheological parameters were determined using a Haake MARS rheometer equipped with a building materials cell (see [16]). The specific weight was determined according to DIN EN 1015-6. The comparison of the rheological parameters of the cement slurry before and after pumping indicated a deviation of approx. 2 %, proving stable conditions.

After the completion of the filling process, the casings remained in the boreholes and after two days at constant high temperature conditions, the artificial cap rock segments were removed revealing the hardened cemented cylindrical cores with the now embedded casings (see Fig. 4). During removal of the artificial cap rock segments, brown spots on the surface of the grayish hardened cement indicated remnants of unreplaced bentonite suspension. The corresponding positions were documented. The obtained cemented cores were rinsed to remove caked bentonite and the resulting topographies were closely measured, allowing a direct geometrical comparison between the formwork – i.e. the borehole – and the core.

Fig 4: Combined segments to simulate boreholes of 2.4 m height. All boreholes are filled with bentonite suspension before cement slurry is pumped into the annulus replacing the drilling mud (left). The disassembly of the segments enables an extraction of the complete cemented cylindrical core. The topography of the segment is apparent on the cemented core. Reddish areas indicate the remnants of bentonite representing non-replaced drilling mud (right).

3 Results

Each grouted borehole core is split into segments being representative for the different types of serration (i.e. different h/d-values). For each borehole segment, the topography is divided into layers of z_{layer} = 1 mm in height and the grouted radius $r_{core}(z)$ at the height level *z* as well as the corresponding volume $V_{core}(z)$ are determined for every layer (see Fig. 5). The same procedure is performed for all free types of serrations of every segment. As shown in Fig. 5, the procedure yields the radius of the empty borehole and the corresponding radius of the cement core at the same position *z*. Both radii should ideally be identical. Differences between the radii indicate the existence of voids, which can now be quantified in their volume (see Fig. 5 top and middle graph). The cementation flaw rate is calculated according to Eq. 1, with $V_{core}(z) = r_{core}(z)*z_{layer}$ and $V_{borehole}(z) = r_{borehole}(z)*z_{layer}$.

$$Flaw\ rate\ [\%] = (1 - \frac{V_{core}}{V_{borehole}}) * 100\ \% \qquad \text{(Eq. 1)}$$

The results clearly indicate that the cementation flaw rate is significantly higher in serrated positions than in positions with smooth borehole surface. Further, it can be seen that the flaw rate depicts a characteristic U-shape for each serration, yielding higher flaw rates in corners of the serration (see Fig. 5, 6, 7). This can easily be explained with dead zones in the flow process. As can be seen from Fig. 6 and 7, the layout of the U-shape is highly reproducible. For higher h/d-ratio, the peaks of flaw rates in the corner of serrations increase. A distinction of flaw rates caused by differences in densities of cement slurry and drilling mud between the upper and lower corner of a serration is not indicated by these results.

Fig. 5: Radius of the segment with defined serration (d = 10 mm and h = 30 mm) compared to radius of cemented core. The serrations define the borehole surface roughness and the space that is to be filled by the grout (top). The mean radius of the resulting cemented cylindrical core represents the grouted space (middle). The flaw rate (see Eq. 1) represents the quotient between non-grouted space and the volume of the considered borehole layer (bottom).

Fig. 6: Flaw rates caused by different geometries of serrations. The calculation is based on Eq. 1. The total amount of flaws for seriations 20/5 is 8.93 ± 3.92 % (top), for seriations 40/10 is 11.22 ± 4.58 % (middle) and 13.42 ± 8.58 % (bottom). With increasing h/d-ratio, the flaw rates in the corner of the serrations increase and the consequently deviation of the median flaw rates.

Fig. 7: Cementation flaw rates calculated as mean value and standard deviation for different types of serrations (i.e. different h/d-ratios). Serrations with higher h/d-ratios cause increased differences between the flaw rate in the middle and at the corner of a serration.

The average flaw rates of all segments of the four investigated boreholes are depicted in Fig. 8 as a function of the h/d-ratios of the corresponding serrations. The flaw rate increases with a decreasing h/d-ratio, i.e. decreasing macroscopic surface roughness. For shallow serrations, i.e. serrations with high h/d-ratio, the flaw rate decreases. The risk of nonreplaced mud increases with deeper serrations.

Fig. 8: Average flaws for all segments of the four grouted boreholes. The flaw rate increases for deep serrations and decreases for flat serrations. The manufacturing of the segments included multiple less h/d-radii resulting in multiple determination of flaw rates for lower h/d-radii.

4 Conclusions

Cementation flaws such as voids, pores or drilling mud remnants significantly impair the leak tightness of boreholes in geological applications. Leaking of gases and fluids hereby can either originate from a degradation of the sealant or from voids and leaks incorporated during the cementation process. In order to ensure minimum leakage it is thus essential to closely understand the mechanisms of flaw formation. Based on a comprehensive literature study, a mockup scale borehole simulator was designed, which allows for the investigation of the effect of the cementation process onto the quantity of cementation flaws formed in the borehole. In order simulate the effect of the borehole geometry and topography, the borehole simulator can be equipped with artificial cap rock made out of concrete. The surface roughness and topography of this artificial rock can be arbitrarily adjusted. By keeping the borehole topography

constant, the interaction of the rheological parameters of the cement slurry and the borehole mud, onto the cementation flaw formation can be studied. In this research, instead, the borehole topography was varied and the effect of this variation onto the cementation flaw formation using one type of grout slurry was investigated.

The obtained results clearly indicate, that the borehole topography has a decisive influence onto the formation of flaws. With increasing surface roughness (h/d), i.e. increasing depth of serrations, the flaw rate increases non-linearly, easily reaching flaw rates up to 30 vol.-%. Reducing the serration depth in turn will not be sufficient to totally mitigate cementation flaw formation. Instead, the results indicate, that also for small serration depths, flaw rates up to 10 vol.-% must be expected. With regard to these values it must be kept in mind, that all underlying tests so far were carried out at one pumping velocity and with one cement slurry only. Further, a bentonite suspension was used instead of a real drilling mud. A key topic of ongoing research currently is to investigate the influence of the cement slurries rheology on the cementation flaw formation.

Acknowledgment

The financial support by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) under the grant number 03G0763A is gratefully acknowledged by the author. The author would like to thank the COBRA-Team for their support.

References

[1] Nelson, E.B. and Guillot, D.: (eds.): Well cementing (2016), Sugar Land, Texas, USA

[2] Skogdalen, J.E. and Vinnem, J.E.: Quantitative risk analysis of oil and gas drilling, using Deepwater Horizon as case study (2012), In: Reliability Engineering & System Safety, 100, pp.58–66.

[3] Parker, P.N.; Ladd, B.J.; Ross, W.M. and Wahl, W.W.: An Evaluation of a Primary Cementing Technique Using Low Displacement Rates, In: Proceedings of the Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME, October 3-6 1965, Society of Petroleum Engineers, Denver, Colorado, USA

[4] Renpu, W.: Advanced well completion engineering (2011), Gulf Professional Publishing

[5] Bittleston, S. and Guillot, D.: Mud removal: research improves traditional cementing guidelines. Oilfield Review, 3(2), 1991, pp.44–54

[6] Brice, J.W. and Holmes, B.C.: Engineered Casing Cementing Programs Utilizing Turbulent Flow Techniques, In: Journal of Petroleum Technology 16 (1964) No. 5, pp. 503-508

[7] Khalilova, P. R.; Koons, B. E.; Lawrence, D. W. and Elhancha, A: Newtonian Fluid in Cementing Operations in Deepwater Wells: Friend or Foe?, Society of Petroleum Engineers, SPE Annual Technical Conferenece and Exhibition, 30th September – 2nd October, New Orleans, Louisiana, USA

[8] McLean, R.H.; Manry, C.W. and Whitaker, W.W.: Displacement Mechanics in Primary Cementing, In: Journal of Petroleum Technology 19 (1967), No. 2, pp. 251-260

[9] Nguyen, D.; Kagan, M. and Rahman, S.S.: Evaluation of drilling fluid removal by cement slurry from horizontal wells with the use of an accurate mathematical model, In: Journal of Petroleum Science and Engineering 8 (1992) No. 3, pp. 191-204.

[10] Childers, M.A.: Primary Cementing of Multiple Casing, Journal of Petroleum Technology, 20(07), 1967, pp.751–762.

[11] Hirsch, A.; Haist, M. and Müller, H. S.: Durability of Borehole Cements used in Carbon Dioxide Capture and Storage. In: Proceedings of the First International Conference on Concrete Sustainability (ICCS13), 27. - 29. May 2013, Sakai, K. (ed.), Japan Concrete Institute, Tokio

[12] Andreasen, A. H. M. and Andersen, J.: Über die Beziehung zwischen Kornabstufung und Zwischenraum in Produkten aus losen Körnern (mit einigen Experimenten), In: Kolloid-Zeitung 50 (1930), pp. 217-228

[13] Funk, J. E. and Dinger, D. R.: Coal grinding and particle size distribution studies for coalwater-slurries at high solids content (1994), final report, Empire State Electric Energy Research Corporation, New York, USA

[14] Kromer, M.; Haist, M. and Müller, H. S.: Formation mechansisms of cementation flaws in well cementations under consideration of paste rheology, In: The 10th fib International PhD Symposium in Civil Engineering, 21.-23. July 2014, Bastien, J. (ed.), Université Laval, Canada

[15] Lux, K.-H.; Czaikowski, O.; Rutenberg, M. and Seeska, R.: Untersuchungen zur Validierung von Modellansätzen für Tongestein anhand von Feldexperimenten am Standort Tournemire(F) im Rahmen DECOVALEX-THMC, Abschlussbericht zum BMWi-Forschungsvorhaben mit dem Förderkennzeichen 02E10427 (2012), Clausthal-Zellerfeld, Germany

[16] Haist, M.: Zur Rheologie und den physikalischen Wechselwirkungen bei Zementsuspensionen (2010), KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, Germany

Authors

Julian Link, M.Sc. [1)]
Dr.-Ing. Michael Haist [1, *)]
Prof. Dr.-Ing. Harald S. Müller [1)]
Prof. Dr. Frank Schilling [2)]

1) Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, Abteilung Baustoffe und Betonbau
Gotthard-Franz-Str. 3, 76131 Karlsruhe

2) Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Angewandte Geowissenschaften (AGW)
Kaiserstr. 12, 76131 Karlsruhe

[*)] Corresponding author: michael.haist@kit.edu

Plugin A.A; Savchuk Y.Y.; Liutyi V.A.; Kostiuk T.O.; Bondarenko D.O.

Penetrating Fine-Clinker and Clinkerless Cement-Based Waterproof Compounds

The research substantiates application of penetrating waterproof compounds on the base of clinkerless cements, in particular milled granulated blast-furnace slag. The compounds are intended for repair and protection of engineering structures of the industrial transport. The analytical review of penetrating composite additives for the compounds was made. The experimental dependences of physical, mechanical, hydrophysical and corrosion properties of slag Portland cement and slag-lime compounds on the content of the set of chemical additives in them were obtained. Specific features of the microstructure of compounds were determined by carrying out electron-microscopy investigations.

Keywords: penetrating compounds, composite chemical additive, slag-alkali binders

Introduction

In operation building structures are affected by mechanical loads, temperature-humidity conditions and deformations, hostile environments and other external and internal factors [1-2]. In current environment a large number of aggressive gases, liquids and solid substances, leakage currents and respective potentials are increasing. All this leads to damages in reinforced concrete structures. Especially intensive damages can be found in engineering structures at metallurgical works (Fig.1) [3]. So, there is a demand for more strict requirements to protect building structures from aggressive environments, both chemically and biologically active, electric currents and potentials. The article continues the research the findings of which are presented in [4].

Fig.1 Damages in the reinforced concrete superstructure for a trunk pipe line at Azovstal Iron and Steel Works in Mariupol

Protection of such structures from the aggressive action requires the use of resistant materials (primary protection) and anticorrosive protective coating (secondary protection) [5]. Most modern building materials are based on Portland cement and its modifications, and building mortars, dry mixes, plasters made of them are used to protect the structures. At present one of the most popular and efficient methods to protect and repair reinforced concrete structures is application of Portland cement-based penetrating compositions [6,7].

However, Portland cement-based materials in various operational conditions, including those at metallurgical works, are not sufficiently resistant (Fig.1) [4]. Therefore, it is worth paying attention to slag cement binders made of granulated blast furnace slag; they are efficiently resistant to corrosion under many environments [8, 9]. Thus, development of penetrating compositions, based on slag-alkali binders, resistant and available materials at metallurgical works is an urgent task. Production of these compositions may solve both ecological and economic problems (industrial waste utilization).

Penetrating compositions for repair and protection of engineering structures at metallurgical works must be resistant in operational conditions. These structures are affected by gases, liquids and solid aerosols from the environment [4]. Among them there are gases and aerosols, considered by ecologists as primary and secondary air pollutants, which are aggressive to building structures [10]. Study [4] proves that damages in the reinforced concrete structures of pipe lines are the result of a harmful impact from the materials at metallurgical works:
- a higher content of acid gases, leading to neutralization of the concrete protective coating and reinforcement corrosion, such as carbonic acid CO_2, formed after complete burning of carbon materials; sulfuric anhydride SO_2, formed during burning sulfur-containing fuel, sulfide ore processing, burning organic residues in mine dumps;
- fluorine compounds: hydrogen fluorine *HF*, dust (aerosol) of sodium fluoride *NaF* and calcium fluoride CaF_2;
- a higher temperature which intensifies neutralization of the concrete protective coating and reinforcement corrosion by acid gases;
- leakage and stray currents from DC electric railways and technological equipment (electric furnaces, etc.);
- chloride ions Cl^{2-}, sulfate ions SO_4^2 in the air near the sea (for metallurgical works in Mariupol).

The penetration action, adhesion to the repaired surface and water proof properties depend on the structure [11,12]; all these are achieved by adding chemical [13-15] and mineral additives [16-18] and by dispersed reinforcement [19-24]. The set of such additives, among which are nitrates, carbonates, sulfates, chlorides of sodium and calcium, were proposed in [14,15,18,22-24], though the effect from this complex additive was tested only for Portland cement and its modifications. Mineral additives and disperse reinforcement create the compact water-proof structure of the coating and decrease the shrinkage. The chemical additives form complex salts (hydronitro-, hydrocarbo-, hydrosulfo-, hydrochloraluminates of calcium), which colmatage the porous space of both the coating and the cement surface layer on the repaired structure (due to ion diffusion penetration), and provide the water proof properties. The formation, morphological peculiarities and distribution in the cement structure of these complex salts are researched in [12,25-28]. The influence of slag on the properties of penetrating compositions was studied and considered in [29,24], though not for cement-free binders.

All the above made it possible to study the joint influence of alkaline component of slag-alkali binder and the set of chemical additives, which provide penetration and water resistance of the composition on its physical and mechanical properties, and also to conduct the electron microscope research into morphological and distribution nature of hydronitro-, hydrocarbon-, hydrosulfo- and hydrochloraluminates of calcium in slag-alkali matrix.

Materials and Methods

The authors studied the composition of silica sand (a fineness modulus of 1.1), granulated blast furnace slag from Azovstal Iron and Steel Works in Mariupol, ground to pass through a 008 sieve (more than 85%), and sodium hydroxide *NaOH*. The complex chemical additive, which provided penetration and water resistance of the composition, consisted of nitrates, carbonates, sulfates, chlorides of sodium and calcium in the rate established in [14,15,18,22-24]. All these components were mixed into a dry substance; water was added directly before the application. The authors studies dependencies of the average density, bending and compressive strength, water resistance (softening factor) of the composition on the contents of sodium hydroxide and complex chemical additive. The connection between them was rated by the correlation coefficient on the Chaddock's scale.

The mixtures of various component ratios were made for the research. The basic ratio was: sand 60%, slag 35% and sodium hydroxide 5% by mass. The amount of sodium hydroxide ranged from 2 to 20% and the complex chemical additive – up to 3%. Though the amount of sodium hydroxide and the complex chemical additive increased, the sand to slag ratio remained 60:35. In order to determine the bending and compressive strength, average density, water absorption and water resistance (softening factor) 40×10×10mm test beams were made of the mixture; they were tested after the established natural solidification period by applying standard (traditional) methods. The softening factor was determined as the ratio of the compressive strength of the test beam, saturated with water to the constant mass, to the compressive strength of the test beam in an air dry state.

The electron microscopic research into the structure of slag-alkali matrix was made on the fragments with the scanning electron microscope Philips XL 30 ESEM-FEG in F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde of Bauhaus-Universität Weimar. The survey was conducted under 15 kV.

Results and Discussion

The dependencies of the compressive strength on the contents of sodium hydroxide and complex chemical additive in the composition are presented in Fig.2. The electron micrographs of slag-alkali matrix containing 5% of sodium hydroxide and 1.5% of complex chemical additive out of the slag mass are given in Fig.3.

The analysis of experimental dependencies of the compressive strength and average density of the composition on the contents of sodium hydroxide and complex chemical additive made it possible to establish the following:

- a very high correlation between the compressive strength and the sodium hydroxide content (square of the correlation coefficient R^2 was 0.8 and more, the correlation coefficient R exceeded 0.9);
- no correlation was identified between the compressive strength and the content of complex chemical additive in a range of 1-3%;
- an extreme nature of the dependency of the composition strength on the content of sodium hydroxide; the maximum corresponded to a content of sodium hydroxide of about 5%;
- the strength values obtained were not high: up to 9 MPa, which can be explained by the methods of their calculation.

The electron micrograph analysis (Fig.3 and others) proved the following: Fig.3,*a* demonstrates part of the sand (right) and part of the slag (left) covered with hydration products. The hydration products were mostly of gel structure (Fig.5,*b*-*e*), probably, hydrosilicate gel and zeolite-like sodium-calcium hydroaluminasilicates. The crystalline hydration products, prismatic and lathlike crystals up to 2 mkm in length (Fig. 3, *b, d, e*), probably, complex salts of aluminate *AFm* and *AFt*-phases [26-28] were traced in less amounts. Hexagonal portlandite plates were not found, which can testify to the general lack of crystal products of hydration and electro heterogeneous contacts and, therefore, a low strength factor. Most pores were up to 2 mkm in the hydration products (Fig.3,*d*,*e*), the greatest pore size was up to 10 mkm (a single pore in the contact zone of a sand grain, Fig.3,*b*).

Fig.2 The dependency of the compressive strength of the composition: on the content of sodium hydroxide *NaOH SH* after 7 (*a*) and 14 (*b*) days; on the content of *NaOH SH* at various solidification periods *t* (*c*, the content of complex chemical additive *CCA* is average); on the solidification time (kinetic dependencies) according to different contents of *NaOH SH* (*d*)

Conclusions

The research proved the possibility to obtain a penetrating waterproof composition based on granulated blast furnace slag, alkali component and complex chemical additive. The content of alkali component must be about 5% out of the slag mass in terms of *NaOH*. The content of complex chemical additive should meet the requirement for the penetration depth and the degree of compaction for a concrete surface layer of the construction, with the coating on; within a range of 1-3% out of the composition mass it does not influence its strength.

Most of the hydration products are of gel structure, probably, hydrosilicate gel and zeolite-like sodium-calcium hydroaluminosilicates, crystal hydration products are, probably, in a lesser amount, prism- and needle-shaped crystals of complex salts of aluminate phases. The pore size in the composition structure, for the most part, do not exceed 2 mkm, though some of them reach 10mkm.

a) *b)*

c) *d)*

e)

Fig. 3 The electron micrographs of the composition (expanded): *a* - ×300; *b* - ×1000; *c* - ×2000; *d* – x4000; *e* – x8000. Each successive picture is an expanded fragment of the previous one

References

[1] Plugin A.A., Nakonechnyi V.I., Shchur Ye.H., Kalinin O.A., Miroshnichenko S.V., Plugin D.A. Analiz vplyvu ahresyvnykh dii na konstruktsii ta sporudy zaliznyts: Promyslovi ta tsyvilni budivli ta sporudy [Analysis of aggressive effects on railway structures and buildings Industrial and civil buildings and structures]. Zb. nauk. prats UkrDAZT, 87 (2007) 68-79.

[2] Plugin A.A., Systrenskyi V.O., Skoryk O.O., Miroshnichenko S.V., Kalinin O.A., Plughin D.A. Analiz vplyvu ahresyvnykh dii na konstruktsii ta sporudy zaliznyts: Ohliad kharakternykh poshkodzhen zalizobetonnykh, betonnykh i kamianykh konstruktsii shtuchnykh sporud [Analysis of aggressive effects on railway structures and buildings: overview of specific damages in reinforced concrete, concrete and stone building structures]. Zb. nauk. prats UkrDAZT, 87 (2007) 79-88.

[3] Savchuk Yu.Iu., Liutyi V.A., Plugin A.A. Ahresyvni vplyvy na zalizobetonni konstruktsii zaliznychnykh mostiv na metalurhiinykh pidpryiemstvakh [Aggressive effects on reinforced structures of rail bridges at metallurgical works]. Zbirnyk materialiv Vseukrainskoi internet-konferentsii “Composite building materials and products: ways to higher stability, durability, corrosion resistance”, Poltava, 2015, S.27–29.

[4] Plugin A.A., Kazimahomedov I.E., Skoryk O.O., Kostiuk T.O., Dedenova O.B., Kalinin O.A. Zakhyst budivelnykh konstruktsii i sporud vid ahresyvnykh vplyviv [Protection of building structures from aggressive effects]. Kharkiv, UkrDUZT, 2017, 188 s.

[5] Plugin A.A., Liutyi V.A., Savchuk Yu.Iu. Doslidzhennia vplyvu kompleksnoi khimichnoi dobavky, shcho zabezpechuie pronyknu diiu, na fizyko-mekhanichni vlastyvosti remontnoi kompozytsii na osnovi shlakoluzhnoho viazhuchoho [Research into a penetrating complex chemical additive, physic and mechanic

properties of a composition based on slag-alkali binders]. Zb. nauk. prats UkrDUZT, 171 (2017) 19–29.
[6] Babushkyn V.Y., Kostiuk T.A., Kondrashchenko E.V., Proshchyn O.Iu. Bezusadochnye sukhye stroytelnye smesy shyrokoho spektra deistvyia [Multipurpose unshrinkable dry mix mortars]. Vseros. nauchno-prakt. konfer. “Stroytelnoe materyalovedenye – teoryia y praktyka”, Moskva, 2006, C.106-108.
[7] Bondarenko D.O., Yakovleva R.A., Kostiuk T.O., Proshin O.Yu. Multifunctional composites “Viatron” in construction // 30th SAMPE Europe International Jubilee Conference, Paris, 2009, P.563-569.
[8] Kryvenko P.V., Pushkareva E.K. Dolhovechnost shlakoshchelochnoho betona [Durability slag-alkali cement]. Kyiv, Budivelnyk, 1993, 224 s.
[9] Brodko O.A. Shlakoshchelochnye viazhushchye y betony povyshennoi kyslotostoikosty [Slag-alkali binders and concretes of a higher acid resistance]. Dyss… k.t.n. Kyev, KYSY, 1991, 227 s.
[10] Zahriaznenye vozdukha / URL: http://www.burenina.narod.ru/6-3.htm
[11] Kostiuk T.A., Kondrashchenko E.V. O formyrovanyy struktury pronykaiushchei hydroyzoliatsyy [Revisiting the formation of penetrating waterproof structure]. Naukovyi visnyk budivnytstva, 43 (2007) 138-141.
[12] Salyia M.H., Kostiuk T.A., Spyryn Yu.A., Plugin A.A. Fyzyko-khymycheskye yssledovanyia tsementnoho kamnia s khymycheskymy y myneralnymy dobavkamy, povyshaiushchymy treshchynostoikost y vodonepronytsaemost Physical and chemical research into cement matrix with chemical mineral additives of a higher crack and water resistance]. Zb. nauk. prats UkrDAZT, 130 (2012) 49−56.
[13] Kostiuk T.A., Plugin A.A., Partala N.N., Salyia M.H., Bondarenko D.A. Obosnovanye vybora solei-elektrolytov dlia soderzhashchykh kaltsyt y steklovolokno kompleksnykh dobavok v hydroyzoliatsyonnye smesy [Substantiated selection of salt-electrolytes for complex additives with calcite and glass fiber to use in waterproof mixes]. Budivelni materialy, vyroby ta sanitarna tekhnika, 44 (2012) 105-108.
[14] Patent 103280 UA Kompozytsiinyi material dlia remontnykh ta inshykh budivelnykh robit [Composite material for repair and other construction works]. Kostiuk T.O., Arutiunov V.A., Plugin A.A., Starkova O.V., Bondarenko D.O. KhNUBA. Zaiavl.08.10.2012, Zaiavka №a201211582 UA, Opubl.25.09.2013, Biul.№18.
[15] Patent 103852 UA Kompozytsiinyi material dlia ekstrenoho remontu ta vidnovlennia betonnykh ta kamianykh sporud [Composite material for emergency repair and refurbishment of concrete and stone buildings]. Kostiuk T.A., Arutiunov V.N., A.A.Plugin, O.V.Starkova, D.O.Bondarenko, KhNUBA. Zaiavl.06.11.2012, Zaiavka №a201212669, Opubl.25.11.2013, Biul.№22.
[16] Plugin A.A., Kostiuk T.A., Salyia M.H. y dr. Obosnovanye vybora napolnytelei dlia hydroyzoliatsyonnykh sukhykh smesei na osnove portlandtsementa [Substantiated selection of fullers for waterproof Portland cement-based dry mixes] // VIII Mezhdunar. nauchno-prakt. konfer. «Kliuchevye voprosy v sovremennoi nauke – 2012», Sofyia, 29 (2012) 62-67.

[17] Plugin A.A., Kostiuk T.A., Bondarenko D.A., Salyia M.H. Prymenenye karbonatnykh myneralnykh dobavok dlia snyzhenyia usadky tsementnykh rastvorov [Application of carbonate mineral additives to decrease the cement mortar shrinkages]. Naukovyi visnyk budivnytstva, 59 (2010) 157-162.

[18] Patent 107431 UA Kompozytsiinyi material dlia farbuvannia z hidroizoliatsiinymy vlastyvostiamy [Water-proof composite material for painting] / A.A.Plugin, T.O.Kostiuk, D.O.Bondarenko, O.A.Pluhin, N.M.Partala, S.H.Nesterenko, UkrDAZT. Zaiavl.05.12.2013, Zaiavka №a201314204, Opubl.25.12.2014, Biul.№24.

[19] Kondrashchenko E.V., Kostiuk T.A. Vlyianye fybroarmyrovanyia na svoistva smesei pronykaiushcheho deistvyia [Influence of the fiber reinforcement on properties of penetrating mixes]. Kommunalnoe khoziaistvo horodov, 76 (2007) 59-63.

[20] Plugin A.A., Salyia M.H., Kostiuk T.A. Yzotropnoe mykroarmyrovanye tsementnoho kamnia produktamy hydratatsyy dlia povyshenyia fyzyko-mekhanycheskykh kharakterystyk hydroyzoliatsyonnykh pokrytyi [Isotropic micro reinforcement of cement mortar with hydration products for higher physical and mechanical characteristics of waterproof coatings]. Visnyk NTU «KhPI», 50 (2011) 97-103.

[21] Plugin A.A., Arutiunov V.A., Kostiuk T.A. Hydroyzoliatsyonnye sostavy na osnove portlandtsementa, armyrovannye polymernymy voloknamy: Otsenka vozmozhnosty prymenenyia polyэfyrnoi mykrofybry [Waterproof Portland cement-based compositions reinforced by polymeric fibers. Estimation of polyester microfiber application] // Zb. nauk. prats UkrDAZT, 138 (2013) 70-77.

[22] Kostiuk T.A., Plugin A.A., Plugin Al.A. y dr. Vlyianye voloknystykh napolnytelei na fyzyko-mekhanycheskye svoistva tsementnykh kompozytov [Influence of fiber fillers on physical and mechanical properties of cement composites] // Zb. nauk. prats UkrDAZT, 148(2) (2014) 32-38.

[23] Plugin, A.A. Interaction of Mineral and Polymer Fibers with Cement Stone and their Effect on the Physical-Mechanical Properties of Cement Composites / A.A. Plugin, T.O. Kostiuk, O.A. Plugin, D.O. Bondarenko, Yu.A. Sukhanova, N.N. Partala. International Journal of Engineering Research in Africa, 31 (2017) 59-68. DOI:10.4028/www.scientific.net/JERA.31.59

[24] Patent 111024 UA Kompozytsiia dlia vyhotovlennia rulonnoho materialu dlia hidroizoliatsii ta remontu [Roll material composition for waterproofing and repair works]. Plugin A.A., Kostiuk T.O., Pluhin O.A., Bondarenko D.O., Partala N.M., Sukhanova Yu.A. UkrDUZT. Zaiavl.17.11.2014, Zaiavka № 201412308, Opubl.10.03.2016, Biul.№5.

[25] Demina O.I., Plugin A.A., Dedenyova E.B., Bondarenko D.O., Kostuk T.A., Bondarenko A.I. Interaction of Portland cement hydration products with complex chemical additives containing fiberglass in moisture-proof cement compositions. Functional Materials, 24(3) (2017) 415-419. DOI: 10.15407/fm24.03.415

[26] Matschei T., Lothenbach B., Glasser F.P. The AFm phase in Portland cement, Cem. Concr. Res, 37(2) (2007) 118-130.

[27] Balonis M., Lothenbach B., Le Saout G., Glasser F.P. Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems, Cem. Concr. Res. 40(7) (2010) 1009-1022.
[28] Balonis M., Medala M., Glasser F.P. Influence of calcium nitrate and nitrite on theconstitution of the AFm and AFt cement hydrates - experiments and thermodynamicmodelling, Adv. Cem. Res. 23(3) (2011).
[29] Babushkyn V.Y., Kondrashchenko E.V., Kostiuk T.A. Analyz svoistv hydroyzoliatsyy pronykaiushcheho deistvyia s yspolzovanyem portlandtsementa s dobavkamy shlaka [Analysis of penetrating properties waterproofing of Portland cement with slag additives]. Vestnyk NTU «KhPY», 9 (2007) 3-7.

Authors

Plugin Andrii A., DSc, Prof
Ukrainian State University of Railway Transport (UkrSURT). Feyerbakh Sq. 7, Kharkiv 61050, Ukraine. www.kart.edu.ua; plugin_aa@kart.edu.ua

Savchuk Yulia.Y., Postgraduate
UkrSURT
uliasavchyk83@gmail.com

Liutyi Vitalii A., PhD, UkrSURT
lytij_va@kart.edu.ua

Kostiuk Tetiana O., DSc, Prof
Kharkiv National University of Construction and Architecture (KhNUCA). Sumskaya Str. 40, Kharkiv 61002, Ukraine.
www.kstuca.kharkov.ua;
takostuk@ukr.net

Bondarenko Dmytro O., PhD
KhNUCA
dm_bondarenko@yahoo.com

Palant O.V., Plugin A.A., Plugin D.A., Pluhin O.A.

Reduction of electric and vibrational impacts of city tram to the structures and buildings

1 Introduction

Structures of bridges, tunnels, rail bases and other elements of permanent track [1-5] are under intensive harmful impact from leakage and stray currents on electrified sections of railways, metros and tramways. When trains and trams move, they produce considerable vibration and noise which, as is known, can harm people, environment, buildings and structures.
Electric corrosion, vibration and noise are greatly caused by structural irregularity of the conventional permanent way which consists of rails and base (ties, slabs, etc.). Such structures are, as a rule, rigid, easily transmit vibration, generate noise and rapidly lose their electrical insulation properties.
Nowadays the problem of how to reduce leakage currents, noise and vibration, especially near residential areas, is very acute. Therefore, the study, which is aimed at analysis of vibration and electrical insulating properties of modern rail bases and development of the structural and engineering solution of ballastless tram track of high vibration and electrical insulating properties, is urgent.
The objective of the study is development of structural and engineering solution of ballastless tram track structure of improved vibration and electric insulating properties, and investigation into electric resistance between tram rails and surrounding structures and vibration of surrounding buildings.

2 Research results and their discussion

2.1 Development of the rail liner structure

In order to reduce electrical and vibration effect, the ERS (embedded rail system) with polyurethane composite has been applied in Kharkiv.
The ERS is the system of rail fastenings which provides spring distribution of load from rail transport facilities, and also damps oscillations and noise from their operation. The rails are fastened in rail grooves of the concrete slab with a filler of polyurethane resin. High adhesion of polyurethane resin to concrete and steel allows avoiding a direct fastening of rails to the slab or steel structure.
The ERS is used with all rail profiles at the axle load up to 180 kN. The system is applied for separated tram tracks and those integrated with traffic areas, ballastless concrete bases, station-to-station tracks, and also engineering structures.
So that to make rails heavier (to reduce vibration and noise) and lower the composite consumption, special rail liners are designed. They are made of fine-grained heavy

concrete the strength class of which is C16/20 or higher and the water absorption properties by mass is less than 12% (Fig. 1).
The liners are mounted on both sides of the rail web; their structure is versatile, which makes it possible to apply them on straight sections and curves of tram tracks, and for grooved tram rails of various manufacturers.
The liners are mounted by sticking them to the rail web and foot, according to the operational design with any water proof polymer adhesive solution which can provide constancy of design position of the liners when filling rail grooves in the reinforced base with polymer filler and its polymerization.

a) b)

Fig. 1. Diagram of mounting liners in the track: a – liner in the track on composite reinforced base; b – liner in the track on solid reinforced base

2.2 Experimental analysis of electric resistance between tram rails and surrounding constructions, and vibration to surrounding constructions

Electrical resistance in the rail-plate circuit is measured by the diagram given in Fig. 2 at each 10 m along the whole test section. A Sanwa PC510a digital multimeter with a measurement range of 5 Ohm – 50 MOhm was applied. A measuring electrode was used for connection between the multimeter and concrete (Fig. 3). The minimal value of electrical resistance was taken as the final output.
Vibration on the reinforced base surface was measured by the diagram, presented in Fig. 4, with a Vibran-2.0 vibration analyzer of the following characteristics:
– parameters of vibration signals measured: vibration velocity and displacement;
– frequency range: 0,5 – 1000 Hz;
– measuring range of vibration velocity: 0,1 – 300 mm/sec.

Fig. 2. Diagram of measuring resistance in the rail-concrete circuit: 1 – reinforced rail base; 2 – polymeric filler; 3 – rail; 4 – rail liner; 5 – measuring electrode (Fig. 3); b – measuring device

The measurement was conducted when the train moved along the rail. The average values of vibration velocity and displacement were taken as the final outputs.

The instrument Vibran -2.0 provides real-time measurement and storage of the values of vibration displacement *S* and vibration velocity *V* and it also provides an indication of integral values *S* and *V* for each measurement. The stored data were transferred to the PC through the interface and these were displayed in the form of vibrograms (vibration records) and frequency spectra using special-purpose software. Frequency and vibration acceleration values were obtained using the method of computations described in [6].

Fig. 3. Measuring electrode for contact with concrete: 1 – reinforced rail base; 2 – porous rubber; 3 – dielectric case; 4 – saturated copper-sulphate solution $CuSO_4 \times 5H_2O$; 5 – copper rod; 6 – rubber plug

Fig. 4. Diagram of vibration measurement: 1 – reinforced rail base; 2 – polymeric filler; 3 – rail; 4 – rail liner; 5 – vibration sensor; 6 – vibration analyzers

According to [6], vibration analyzers are usually used for the generation of vibrograms, i.e. the diagrams of the relationships of vibration displacement *S*, vibration velocity *V* and the vibration acceleration *A* as a function of time *t* and also the amplitude spectra of vibration acceleration *A*, vibration velocity *V* and vibration displacement *S* for one signal.

Vibration analyzers provide direct real-time measurement of the vibration displacement. Other vibration values are computed by vibration analyzers using embedded software integrators. The vibration velocity *V* is obtained by the differentiation of vibration displacement *V* in time *t*. The method of integration is used to transform the vibration acceleration *A* into the vibration velocity *V* and the vibration velocity *V* into the vibration acceleration *S.*

Software integrators and the software realize these transformations using mathematical methods and formulas:

$$A_i=(V_i-V_{i-1})/dt; \tag{1}$$

$$V_i=(A_{i-1}+4A_i+A_{i+1})dt/6; \tag{2}$$

where: A_i is the i-th vibration acceleration signal record; V_i is the i-th vibration velocity signal record; *dt* is the interval between the signal records.

In the case of integration the constant signal component is unknown. Therefore, it is impossible to derive constant displacement (gap) from the vibration velocity value.

When the value is obtained directly reading the scale of the pointer device or the digital indicator or the integral parameters have already been obtained the restrictions are imposed on mutual transformations. The transformations can only be done for vibration signals with the same frequency and vibrations that approach the sinusoidal shape. In this case we can use the formulas:

$$V=\frac{A\cdot 1000}{2\pi f\cdot\sqrt{2}}=112{,}5\,A/f\ , \tag{3}$$

$$V=\frac{2S\pi f}{1000\cdot 2\sqrt{2}}=0{,}00222\ Sf\ ; \tag{4}$$

$$A=\frac{V\cdot 2\pi f\cdot\sqrt{2}}{1000}=0{,}00888\ Vf\ ; \tag{5}$$

$$A=\frac{S\cdot 2\pi f\cdot 2\pi f}{1000\cdot 1000\cdot 2}=0{,}00002\ Sf^{2}\,; \tag{6}$$

$$S = \frac{V \cdot 1000 \cdot \sqrt{2} \cdot 2}{2\pi f} = 450\ Vf\ ; \tag{7}$$

$$S = \frac{A \cdot 1000 \cdot 1000 \cdot 2}{2\pi f \cdot 2\pi f} = 50712\ A/f^2\ , \tag{8}$$

where: V is the vibration velocity (root-mean square (RMS) value, mm/s; A is the vibration acceleration (peak, amplitude), m/s^2; f is the frequency, Hz; S is the vibration displacement (peak-to-peak, amplitude) μm; 1000 is the μm-to-mm/s or m/s^2 recalculation coefficient; $\sqrt{2}$ – is the peak-to-RMS scaling ratio; and 2 is the peak-to-amplitude scaling ratio.

The use of these formulas must be substantiated, because in practice the vibrations can essentially differ from sinusoidal. Real vibrations always consist of several frequencies.

To convert the vibration velocity spectrum into the vibration acceleration spectrum each harmonic amplitude (each response) should be multiplied by $2\pi f$ and turned by an angle of 90°. Thus, we transform the vibration displacement into the vibration frequency.

$$A_i = V_i \times 2\pi f_i/1000; \tag{9}$$

$$V_i = S_i \times 2\pi f_i/1000. \tag{10}$$

For the complex spectrum we use the formulas:

$$Re_i = Im_i \times 2\pi f_i/1000; \tag{11}$$

$$Im_i = -Re_i \times 2\pi f_i/1000. \tag{12}$$

For the inverse transformation (vibration acceleration → vibration velocity, vibration velocity →vibration displacement) each harmonic amplitude should be divided by ($2\pi f$) and the phase should be turned by an angle of +90°:

$$V_i = A_i \times 1000/2\pi f_i; \tag{13}$$

$$S_i = V_i \times 1000/2\pi f_i. \tag{14}$$

For the complex spectrum we use the formulas:

$$Re_i = -Im_i \times 1000/2\pi f_i; \tag{14}$$

$$Im_i = Re_i \times 1000/2\pi f_i. \tag{15}$$

In addition, the coefficients of 1000 should be taken into account for μm→mm/s→m/s^2 and peak→RMS→amplitude transformations.

Proceeding from the above integral values of V, mm/cm and S, мм that were obtained using the vibration analyzer Vibran -2.0, the frequency f, Hz and the vibration acceleration A, mm/s^2 were defined from the formulas that were derived from the equations 7 and 5, accordingly:

$$f = 450\ V\ /\ 1000\ S = 0{,}45\ V\ /\ S,\ \text{Гц}; \tag{16}$$

$$A = 0{,}00888\ V\ f, \text{мм/с}^2. \tag{17}$$

The examples of vibrorecords and frequency spectrum obtained are presented in Fig. 5.

Average results of comparative tests on conventional tram track, ballast track with reinforced sleepers and ERS track are given in Table 1.

a)

b)

Fig. 5. Vibrorecord and vibration frequency spectrum: a) Plate 7 when a tram moves along the crossroad toward Klochkivska street. The root-mean-square value of vibration velocity is V_{msv} = 0,705 mm/sec. The vibration displacement is S = 0,259 mm; b) Plate 7 when a tram moves along the crossroad toward TrInklera street. The root-mean-square value of vibration velocity is V_{msv} = 0,541 mm/sec. The vibration displacement is S = 0,194 mm

The results of tests presented prove that electrical resistance of an ERS track is four times higher, and a vibration effect is about 20% lower than these factors for a conventional track. Thus, it allows forecasting the reduction in leakage currents from the rail track, electrocorrosion damage to the track structure and surrounding buildings, and reduction in acoustic and vibration load on people, environment, buildings and structures.

Tab. 1.
Results of operational tests on rail liners

Parameter	Actual value of a parameter measured	
	Conventional track	ERS track
Electrical resistance in the rail-plate circuit, MOhm	1	3,9
Electric resistance in the rail-soil circuit, MOhm	0,016	–

Vibration parameters: Vibration velocity V_{msv}, mm/sec	0,85	0,62
Vibration displacement S, mm	0,27	0,22
Vibration frequency f, Гц	1,417	1,268
Vibration acceleration A, мм/с^2	0,011	0,007

3 Conclusions

In order to reduce vibration and noise in the design of tram rails of the Embedded Rail System (ERS) and reduce the composite consumption, special concrete liners have been developed. Investigations of electrical resistance between tram rails and surrounding structures, as well as vibration on surrounding buildings, were carried out. It is established that electrical resistance of the ERS track is four times higher, and the vibration effect is much lower than these parameters for the conventional track.

References

[1] A.N. Plugin, O. Skoryk, A.A. Plugin etc., Railway transport of Ukraine, **1,** 11–13, (2004). (In Russian)

[2] T. Shuba, V. Chystiak, V. Perestiuk, O. Yeliakina, O. Zabiiaka, A. Plugin, Collected scientific works of Ukrainian State University of Railway Transport, **122**, 201–221, (2011). (in Ukrainian)

[3] D. Plugin, A. Plugin, Al. Plugin, O. Borzyak, Nauka i Studia, **30(98)**, 69–77, (2013)

[4] D. Plugin, A. Plugin, Al. Plugin, O. Borzyak, Aplikovane vědecke novinky, 52–58, (2013).

[5] D. Plugin, V. Kasyanov, V. Konev, S. Nesterenko, A. Afanasiev, MATEC Web of Conferences **116**, 01012 (2017)

[6] *Kak pereschitat vibroskorost v vibrouskorenie* // Vibro-Tsentr [Electronic resource], Access mode: http://vibrocenter.ru/vibroacc_vel.htm. (In Russian)

Authors

Graduate student Olena V, Palant
Ukrainian State University of Railway Transport (UkrSURT)
Feyerbah Sq. 7, Kharkiv, Ukraine; E-mail: elyakina.elena@rambler.ru

Prof, DSc Andrii A. Plugin
UkrSURT; E-mail: plugin_aa@kart.edu.ua

DSc Dmytro A. Plugin
UkrSURT; E-mail: plugin.da@kart.edu.ua

PhD Oleksiy A. Plugin
UkrSURT; E-mail: pluhin_bmg@kart.edu.ua

T. Wiegand, F. Amborn, A. Gypser, A. Osburg

Nutzung üblicher Holzverbindungsmittel in Polymermörteln für die Holzinstandsetzung

1. Einleitung

Die Gebrauchstauglichkeit geschädigter Holzbauteile mit tragender Funktion wird üblicherweise mit Hilfe des BETA-Verfahrens oder durch den Austausch des Holzelementes wiederhergestellt [1, 2]. Hierbei ist es verfahrensbedingt nicht zu vermeiden, dass ein großer Anteil auch intakter Holzsubstanz zu ersetzen ist, was, insbesondere im Bereich des Denkmalschutzes, oft nicht gewünscht ist. Der hierfür üblicherweise eingesetzte Polymerbeton belastet das verbleibende Material zusätzlich durch seine relativ hohe Dichte von üblicherweise 2,1 bis 2,5 g/cm^3 [3].

Leichtgefüllte, epoxidharzgebundene Polymermörtel unterschiedlicher Zusammensetzungen zeigten, auch durch die Verwendung verschiedener Additive, deutliche Vorteile gegenüber den etablierten Verfahren [4]. So konnten Dichten von weit unter 1 g/cm^3 bei ausreichend hohen Festigkeiten realisiert werden. Das ausgehärtete Material lässt sich, ähnlich wie Holz, spanend bearbeiten. Weiterhin ist die Wärmeleitfähigkeit herabgesetzt, was die Ausbildung von Wärmebrücken, die daraus resultierende Bildung von Kondenswasser und eine weitere Schädigung des verbleibenden Holzes reduzieren kann.

Die Verwendung üblicher Holzverbindungsmittel (Nägel, Schrauben) ist eine weitere mögliche Anforderung an ein für die Holzinstandsetzung verwendetes Material.

2. Material und Methoden

Für die Herstellung von Normprismen (4 cm x 4 cm x 16 cm) der leichtgefüllten Polymermörtel wurde kommerziell erhältliches Epoxidharz als Bindemittel verwendet. Durch die Nutzung eines hierfür passenden Silanisierungsmittels konnte eine bessere Füllstoff-Matrix-Anbindung erzielt werden. Entlüftungsmittel reduzierten effektiv den Anteil der beim Mischen eingebrachten und durch die niedrige Dichte des Materials nur schwer entfernbaren Luft im Mörtel [4].

Als Füllmaterial wurden Kombinationen aus Blähglas und Mikrohohlglaskugeln mit i. d. R. möglichst niedrigen Hohlraumgehalten gewählt (Sieblinienoptimierung nach *Fuller*).

Mit Hilfe einer eigens entwickelten und angefertigten Vorrichtung wurden die für das Einbringen sowie Herausziehen von Nägeln (3,1 mm x 90 mm) erforderlichen Kräfte durch eine Universalprüfmaschine TIRAtest 28100 bestimmt. Als Vergleichsproben wurden Quader aus Nadelholz (ebenfalls 4 cm x 4 cm x 16 cm) verwendet.

Für die auflichtmikroskopischen Untersuchungen wurde das Digitalmikroskop *Keyence VHX-600* verwendet. Die computertomografischen Aufnahmen wurden mit dem Gerät *nanotom m „research | edition“* der Firma *GE* erstellt.

3. Ergebnisse

Durch Variation des verwendeten Größtkorns, der Füllstoffart und der Bindemittelmenge wurden Mörtel mit Rohdichten von 0,44 bis 0,93 g/cm³ hergestellt. Die Druck- und Biegezugfestigkeiten sind hierbei ebenfalls maßgeblich vom Größtkorn des jeweils verwendeten Füllmaterials und der eingesetzten Bindemittelmenge abhängig. Die Festigkeiten verhielten sich umgekehrt proportional zur verwendeten Größtkornfraktion und proportional zur eingesetzten Bindemittelmenge.

Insbesondere bei Mörteln mit niedrigen Festigkeiten war subjektiv eine gute Nagelfähigkeit gegeben. Ein Nagel lässt sich manuell in ein Material einbringen, wenn die hierfür erforderlichen Kräfte unter 2 kN liegen [5].

Exemplarisch ist hierfür der Verlauf der Eindringkraft beim Eindrücken eines Nagels in einen Referenz-Holzquader dargestellt (Abbildung 1). Hierbei wurde eine durchschnittliche maximale Eindringkraft von 0,78 ± 0,05 kN ermittelt [6].

Abbildung 1: Kraftverlauf beim Eindringen eines Nagels (3,1 mm x 90 mm) in einen Holzquader (4 cm x 4 cm x 16 cm)

Nach dem Durchstoßen des Holzquaders sinkt die Eindringkraft erwartungsgemäß ab, geht jedoch durch die noch vorhandene Reibung nicht auf null zurück.

Im Vergleich hierzu ist der Kräfteverlauf eines ausgewählten Holzergänzungsmaterials in Abbildung 2 dargestellt. Es handelt sich hierbei um ein Material, welches bei einer

Dichte von 0,71 g/cm³ Biegezugfestigkeiten von 11,9 ± 0,3 N/mm² und Druckfestigkeiten von 25,1 ± 1,1 N/mm² aufweist. Somit besitzt das Material im Vergleich mit Holz (siehe Tabelle 1) und anderen im Projekt entwickelten Holzergänzungsmörteln ein eher niedriges Festigkeits-Dichte-Verhältnis.

Abbildung 2: Kraftverlauf beim Eindringen eines Nagels (3,1 mm x 90 mm) in ein Normprisma (4 cm x 4 cm x 16 cm) eines ausgewählten Holzergänzungsmaterials

Tabelle 1: Ausgewählte Eigenschaften von Nadelholz der Festigkeitsklasse C24 [7]

Nadelholz Festigkeitsklasse C24	
Biegezugfestigkeit [N/mm²]	24
Druckfestigkeit in Faserrichtung [N/mm²]	21
Druckfestigkeit ⊥ zur Faserrichtung [N/mm²]	2,5
Rohdichte [g/cm³]	0,42

Wie in Abbildung 2 ersichtlich ist, liegen die gemessenen Nageleindringkräfte mit 1,64 ± 0,1 kN für dieses Material weit über denen des Nadelholzes (siehe Abb. 1). Nach dem Durchdringen des Probekörpers sinken sie jedoch stärker ab und befinden sich anschließend ebenfalls in etwa auf dem Niveau der Kräfte, die nach dem Durchdringen der Holzquader erreicht wurden.

Da die Materialien für die Instandsetzung geschädigter Holzbauteile konzipiert wurden, sind Verbundprobekörper, die aus je einer zwei Zentimeter dicken Schicht Holz und

Ergänzungsmaterial bestehen, mit unterschiedlichen Mörteln und Nadelholz hergestellt worden.

Die Ergebnisse der Nagelversuche eines ausgewählten Verbundprobekörpers des bereits zuvor (Abb. 2) beschriebenen Material sind in Abbildung 3 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die ermittelten Kräfte bis ca. 17 mm Eindringtiefe vergleichbar verlaufen. Anschließend ist ein Abfall der Kräfte zu beobachten.

Abbildung 3: Kraftverlauf beim Eindringen eines Nagels (3,1 mm x 90 mm) in ein Normprisma (4 cm x 4 cm x 16 cm) des Verbundmaterials eines ausgewählten Holzergänzungsmaterials und Nadelholz (je 2 cm Schichtdicke)

Diese steigen im Folgenden erneut an und erreichen Werte, die erwartungsgemäß zwischen denen der reinen Materialien liegen. Allerdings liegen die Kräfte nach dem Durchdringen des Probekörpers über denen der separat gemessenen Materialien.

Für die Erklärung des zwischenzeitlichen Kraftabfalls (ca. 17 – 23 mm in Abb. 3) wurde die Auflichtmikroskopie und die Computertomografie herangezogen.

In Abbildung 4 (links) ist die mikroskopische Aufnahme der Verbundprobe dargestellt. Im Detailbild (Abb. 4, rechts) ist zu erkennen, dass das Bindemittel bei der Verwendung dieser vergleichsweise mageren Rezeptur wenig Kontakt mit dem Holz besitzt und sich insbesondere entlang der Grenzfläche relativ viele Hohlräume bilden. Dies könnte die Ursache für den unsteten Verlauf der gemessenen Kräfte darstellen.

Abbildung 5 (links) zeigt die Computertomografie-Aufnahme der Verbundprobe mit Nagel. Anhand der Dichteunterschiede ergeben sich in der Aufnahme unterschiedliche Grautöne, wobei helle Bereiche eine hohe Dichte anzeigen und dunklere Bereiche eine geringe Dichte indizieren. Durch die hohe Dichte und den metallischen Charakter des Nagels wird der Bereich auch um den Nagel herum vollkommen überstrahlt, was die Auswertung der Bereiche um die Eindringstelle des Nagels erschwert bzw. unmöglich

macht. In Abbildung 5 (rechts) ist die computertomografische Aufnahme nach dem Entfernen des Nagels zu sehen. Hier sind die Bereiche um die Nageleindringstelle gut zu erkennen.

Abbildung 4, links: Auflichtmikroskopische Aufnahme der Kontaktzone des Verbundprobekörpers; rechts: Stark vergrößerter Ausschnitt der Aufnahme (roter Rahmen in der linken Abbildung)

Abbildung 5, links: Computertomografische Aufnahme der Verbundprobe mit Nagel; rechts: Vergrößerte Abbildung derselben Stelle ohne Nagel

Es wird deutlich, dass das Material um die Nageleindringstelle verdichtet wurde, was durch die Aufhellung erkennbar ist. Weiterhin ist ein Eintreiben des Füllmaterials des Holzinstandsetzungsmaterials in das Holz erkennbar. Wahrscheinlich ist hierdurch eine

zusätzliche Verengung des Hohlraums erfolgt, was eine Erhöhung der Mantelreibung und demzufolge höhere gemessene Kräfte bedingte.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Eine Vielzahl von Holzergänzungsmaterialien kann mit Hilfe des vorliegenden, objektiven Verfahrens auf eine subjektiv als gut empfundene Möglichkeit des Einbringens von Nägeln hin untersucht werden. Materialvarianten mit sehr hohen (Druck-)Festigkeiten sind hierfür ungeeignet, da die Grenze der gemessenen Eindringkraft von 2 kN deutlich überschritten wird. Die vorgestellten Ergebnisse der Untersuchung der Nagelfähigkeit eines Holzergänzungsmaterials mit vergleichsweise geringen Festigkeiten zeigten, dass es insbesondere in der Kontaktzone zwischen dem leichtgefüllten Polymermörtel und dem Holz zu einem unsteten Verlauf der gemessenen Kräfte kommt. Weiterhin liegen die Eindringkräfte des Verbundmaterials am Ende des Versuchs über den erforderlichen Kräften für einzelnen Materialien. Hierfür wurden Erklärungen mit Hilfe mikroskopischer und computertomografischer Methoden gefunden.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung sollen mit Hilfe computerunterstützter multidisziplinärer Optimierung neuartige Werkstoffe mit dem Holz ähnlichen Festigkeiten, der geringstmöglichen Dichte und der notwendigen Nagelfähigkeit entwickelt werden.

Literatur

[1] Lißner K., Rug W., Holzbausanierung: Grundlagen und Praxis der sicheren Ausführung, Berlin, Heidelberg: Springer, **2000**.

[2] Paul O., Das Beta-Verfahren. *Bautenschutz Bausanierung* **1989**, 12(1): 17-22.

[3] Schober K.-U., Hochleistungskunststoffe für die Tragwerkserhaltung von Holzkonstruktionen im Bestand. *Bausubstanz* **2010**, 1(4).

[4] Wiegand T., Osburg A. (**2018**) Lightweight Filled Epoxy Resins for Timber Restoration. In: Taha M. (eds) International Congress on Polymers in Concrete (ICPIC 2018), pp 157-163. Springer, Cham https://doi.org/10.1007/978-3-319-78175-4_18

[5] Heitel, K.; Kunststoffanwendungen im Schalungsbereich; *Tiefbau* **5/2000**, 270-275.

[6] Amborn, F., Kollegarbeit *Optimierung leichtgefüllter Holzergänzungsmaterialien für die Verwendung konventioneller Holzverbindungsmittel*, Bauhaus-Universität Weimar, F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde, **2018**.

[7] DIN EN 338:**2016**-7 Bauholz für tragende Zwecke - Festigkeitsklassen.

Danksagung

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Förderung im Rahmen des Projekts „Methoden zur Entwicklung und Applikation innovativer, funktionaler Materialien für die Bauwerksinstandsetzung – *nuBau*-Transfer“.

Ansprechpartner

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andrea Osburg andrea.osburg@uni-weimar.de
Dr. rer. nat. Torben Wiegand torben.wiegand@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Professur Bauchemie und Polymere Werkstoffe
F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Coudraystraße 11A
99423 Weimar

Eichhorn C.[a], Wolter, A.[a] , Eden W.[b],

(a: Technische Universität Clausthal, b: Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V.)

Steigerung der Produktqualität und Reduktion der Produktionskosten bei der Kalksandsteinfertigung durch Einsatz unstetiger Gesteinskörnungen („sog. Ausfallkörnungen")

1. Einleitung

Die kostengünstige Produktion von qualitativ hochwertigen Kalksandsteinen ist für die Erstellung von Mauerwerk mit hoher Schalldämmung und hoher Festigkeit von großer Bedeutung.
Zur Erzielung einer maximalen Rohdichte der Kalksandsteine sind neben der Reindichte der verwendeten Gesteinskörnungen auch die Korngrößen- und Kornformverteilung, sowie der mechanische Verdichtungsdruck auf die Kalk-Sand-Rohmischung von signifikanter Bedeutung.
Die folgende Abbildung zeigt den Einfluss des Kornaufbaus auf die Porosität bzw. Packungsdichte (1).

Abbildung 1: Einfluss des Kornaufbaus auf die Porosität bzw. Packungsdichte

Aus der Beton- und Asphalttechnologie ist bekannt, dass mittels unstetiger Gesteinskörnungen (sog. Ausfallkörnungen) mineralische Baustoffe mit höheren Rohdichten gefertigt werden können. Albrecht und Schäffler wiesen nach, dass die Verwendung von Ausfallkörnungen bei Beton bei gleichem Zementgehalt gleiche oder sogar höhere Steindruckfestigkeiten ergeben, als Beton mit stetigem Kornaufbau (2).

Bisher basierte die Herstellung von Kalksandsteinen auf der Verwendung von Sanden mit stetiger Korngrößenverteilung. Hiermit wurden Rohdichten von max. 2,0-2,2 kg/dm^3 durch z.T. Einsatz von kostenintensiveren Gesteinskörnungen erzeugt. Mit diesem Forschungsvorhaben soll eine kostengünstige Möglichkeit zur Dichteerhöhung der Kalksandsteine durch den Einsatz von unstetigen Gesteinskörnungen aufgezeigt und erstmals in die Kalksandsteintechnologie übertragen werden. Die Zusammenhänge zwischen charakteristischen Kennwerten von Ausfallkörnungen (Anzahl, Breite und Lage der Kornbandlücken) und der Packungsdichte sollen systematisch untersucht werden.
Aufgrund der Vielzahl der verwendeten Gesteinskörnungen und der daraus resultierenden Komplexität der numerischen Aufgabenstellung wird die maximale Packungsdichte vor Beginn der Technikumsversuche mit Hilfe von Spezialsoftware [3,4,5,6,7,8] berechnet. In Vorversuchen durchgeführte Simulationsergebnisse haben bereits eindeutig gezeigt, dass sich mit unstetigen Korngrößenverteilungen auch in Kalksandsteinen höhere Packungsdichten erreichen lassen.
Desweiteren soll unter der Anwendung von Ausfallkörnungen die Kalkdosis reduziert und somit die Ökobilanz verbessert werden.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsmaterial

Für dieses Forschungsvorhaben werden zur Herstellung von Kalksandsteinen mittels Ausfallkörnungen zwei verschiedenen Kalke, 23 Betriebssande und drei Quarzsande (Fein-, Mittel-, und Grobsand) verwendet. Die mittels Heliumpyknometer ermittelten Reindichten der für dieses Projekt verwendeten Betriebssande sind in Abbildung 1 dargestellt und weisen Dichten von 2,62 g/cm^3 bis 3,05 g/cm^3 auf.

Abbildung 2: Reindichten der Betriebssande

Der Betriebssand Basalt mit der Korngrößenverteilung von 0-2 mm weist die höchste Reindichte auf. Die Reindichten der restlichen Betriebssande liegen im Bereich von 2,63 g/cm^3 bis 2,73 g/cm^3.
Bei einem Einsatz von Gesteinskörnungen mit einer höheren Reindichte steigt auch die Scherbenrohdichte der produzierten Kalksandsteine [8].

2.2. Untersuchungen

Um die Zusammenhänge zwischen den technischen Eigenschaften der Ausfallkörnungen, den verfahrenstechnischen Herstellparametern und den Eigenschaftswerten zu ermitteln und damit abschließend ein praxisnahes Modell entwickeln zu können, werden zunächst alle zur Herstellung vorliegenden Rohstoffe (Betriebssande, Quarzsande, Kalke und Wasser) chemisch-mineralogisch und physikalisch charakterisiert.
Unter Verwendung der Spezialsoftware BdP3.0, die auf einem numerischen Algorithmus basiert, soll zunächst durch Simulationsrechnungen auf Basis von Korngrößenverteilungen festgestellt werden, bei welchen unstetigen Sandmischungen Kornbandlücken mit optimalem Packungsdichtezuwachs vorliegen. Die Ergebnisse werden zusätzlich mit der auf einem iterativen Algorithmus basierenden Software RaSim, die das Verdichtungsverhalten von Packungen abbildet, verglichen. Folgende Abbildung zeigt die Abbildung einer polydispersen und bimodalen Verteilung eines Sandes (9).

Abbildung 3: Darstellung von mit RaSim ermittelten Kornmischungen (links: polydisperse Verteilung, rechts: bimodale Verteilung)

Für sämtliche vorgesehenen unstetigen Mischungen der Sande werden die maximalen Packungsdichten berechnet. Hieraus resultieren optimierte Packungsdichten für Zielrezepturen zur Herstellung und anschließender Untersuchung der Kalksandsteinprüfkörper. Die experimentell mittels Kalksandsteinprüfkörper im Technikum gewonnenen Erkenntnisse werden in verschiedenen Kalksandsteinwerken in die betriebliche Produktionspraxis übertragen, wobei für die Herstellung der Steine die erfolgversprechendsten Ausfallkörnungen verwendet werden. Alle Ergebnisdaten der Simulationen und der Untersuchungen der Kalksandsteinprüfkörper sollen abschließend in einem praxisorientierten, auf Korrelationsrechnungen basierenden Modell zusammengefasst werden.

3. Bisherige Ergebnisse und Diskussion

Die Korngrößenverteilung der verwendeten Sande hat aufgrund der damit einhergehenden Größe der reaktiven Oberfläche einen bedeutenden Einfluss auf das Reaktionsgeschehen im Autoklaven während der Hydrothermalhärtung [10,11]. Folgende Abbildung zeigt für die fünf ausgewählten Betriebssande des Werkes B die durch Siebung der Sande ermittelten Korngrößenverteilungen.
Im Folgenden werden die bisherigen Ergebnisse der Betriebssande des Werkes B dargestellt. Die erste Abbildung zeigt die sich durch die Siebung ermittelten Korngrößenverteilungen der Betriebssande.

Abbildung 4: Korngrößenverteilungen der Betriebssande des Werkes B

Anhand der Korngrößenverteilungen der Sande lässt sich feststellen, dass sich ohne Absiebung nur mit dem Sand B-VM-An und dem Sand B-Korn 0/8 eine breitere Ausfallkörnung ergibt. Die aus diesen beiden Sanden resultierenden Ausfallkörnungen (30% B-VM-An und 70% B-Korn 0/8, 40% B-VM-An und 60% B-Korn 0/8, 50% B-VM-An und 50% B-Korn 0/8) mit relativ hohen Packungsdichten sind in der nächsten Abbildung dargestellt.

Abbildung 5: Ausgewählte Ausfallkörnungen mit relativ hohen Packungsdichten

Die Packungsdichten der Rohstoffe des Werkes B, die mittels des Programmes BdP3.0 basierend auf den Ergebnissen der Korngrößenverteilungen ermittelt wurden, sind in folgender Abbildung dargestellt:

Abbildung 6: Mittels BdP und RaSim ermittelte Packungsdichten

Die Packungsdichten erstrecken sich über einen Bereich von 56,2% (B-Korn 0/8) bis 67,3% (AFK2) mit der Simulation der BdP- Software. Die Simulation mit RaSim liefert höhere Packungsdichten von 62,1 (B-Korn 0/8) bis 80,5% (AFK1)und unterscheidet sich damit im Betrag von der Simulation mit der BdP-Software (12). Bei beiden Simulationen werden für die drei verschiedenen Ausfallkörnungen höhere Packungsdichten erreicht, als für die zwei zum Vergleich gezeigten Betriebssande.

4. Zusammenfassung

Die chemisch-mineralischen und physikalischen Rohstoffuntersuchungen, die Untersuchungen der Kalksandsteinprüfer im Labor, sowie die Demonstrationsversuche in zwei Kalksandsteinwerken sind abgeschlossen. Erste Ergebnisse zeigen, dass mittels Ausfallkörnungen höhere Dichten, sowie höhere Festigkeiten erreicht werden können. Bisherige Umweltanforderungen sind eingehalten worden, so dass diese Kalksandsteine unter ökologischen Gesichtspunkten unbedenklich sind. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse ist zeigt sich, dass mittels Ausfallkörnungen höhere Festigkeitsklassen erreicht werden können.

Danksagung

Die Autoren danken der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) (AiF-Nr.: 18896-N) für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, die aus Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) erfolgte.

Literatur/ References

[1] Eden,W.: Handbuch zur Herstellung von KS-Steinen, 3.Auflage, Bundesverband Kalksandsteinindustrie e.V., Hannover 2002

[2] Albrecht, W.: Schäffler, H.: Versuche mit Ausfallkörnungen, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 168, S. 1-32, 1965

[3] Eden, W.; Middendorf, B.; Schmidt, M.; Tesch, V.: Optimierung der Verdichtung des Kalksandsteingefüges unter Berücksichtigung der Rohstoffeigenschaften und der Herstellung des KS-Scherbens, Forschungsbericht Nr.99 der Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V., Hannover 2004

[4] Eden. W.; Geisenhanslüke, C.; Glaubitt, A.; Middendorf, B.; Schmidt, M.: Optimierung des Kalksandsteingefüges- Entwicklung von Grundlagen für ein Expertensystem zur Rezepturauslegung von Kalk-Sand-Rohmassen. Maximale Packungsdichte, Forschungsbericht Nr. 107 der Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V., Hannover, 2008

[5] Eden, W.: Einfluss der Verdichtung von Kalk-Sand-Rohmassen auf die Scherbenrohdichte von Kalksandsteinen, Universität Kassel, Dissertation 2010

[6] Raschdorf, S.: Modellierung und Simulation der Raumausfüllung durch Kugeln mit gegebener Korngrößenverteilung, Studienarbeit, TU-Clausthal, 2005

[7] Raschdorf, S.: Optimierung der Raumausfüllung und der Komponentenverteilung von Multikompositzementen, Dissertation Technische Universität Clausthal, Institut für Mathematik, 2006

[8] Palm, S.: Optimierung der Raumausfüllung und der Komponentenverteilung von Multikompositzementen, Dissertation, TU-Clausthal, 2009

[9] Bohne, T.: Vorversuche zur Simulation von Gesteinskörnungen mit dem Programm RaSim, TU-Clausthal, unveröffentlicht, 2015

[10] Mörtel, H.: Mineralbestand, Gefüge und physikalische Eigenschaften von Kalksandsteinen, Fortschritte der Mineralogie58, 1980, Heft 1, Seiten 37-67

[11] Eden, W.: Einfluss der Unterbrechung des hydrothermalen Härteprozesses auf die Qualitätseigenschaften von Kalksandsteinen, Forschungsbericht Nr.90 der Forschungsvereinigung Kalk-Sand e. V., Hannover 2000

[12] Bohne, T; Eden, W.; Eichhorn, C.; Wolter, A; Einsatz von natürlichen Schwermineralsanden zur Steigerung der Rohdichte von Kalksandsteinen für einen hohen baulichen Schallschutz, Forschungsbericht Nr.121 der Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V., Hannover 2016

Ansprechpartner:

Dr.-Ing. Claudia Eichhorn
claudia.eichhorn@tu-clausthal.de
Technische Universität Clausthal
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe
Zehntnerstr. 2a
38678 Clausthal-Zellerfeld

Prof. Albrecht Wolter
a.wolter@tu-clausthal.de
Technische Universität Clausthal
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe
Zehntnerstr. 2a
38678 Clausthal-Zellerfeld

Dr.-Ing. Wolfgang Eden
wolfgang.eden@kalksandstein.de
Leiter Forschungsvereinigung Kalk-Sand eV.
Entenfangweg 15
30419 Hannover

Volodchenko, A.A., Lesovik, V.S., Lashina I.V., Erofeeva I.V.

Non-autoclave silicate materials based on aluminosilicate raw materials

The history of using silicate materials covers over one hundred and twenty five years. This building material was invented in the end of the 19th century, in 1880, in Europe by a German engineer. Virtually throughout all of its history, the technology of manufacturing this material had been imposing strict requirements on the content of clay minerals in raw materials (quartz sand or quartzose component).

Recent researches of obtaining wall building materials through autoclaving with adding clays of various genesis have shown that it is possible to obtain wall bulding composites with stable characteristics. These researches show that with the effect of steam in a closed system under high pressure with the use of aluminosilicate raw materials and lime, it is possible to synthesize waterproof rock. The characterisitics of the obtained synthetic rock depend on the curing conditions and the composition of the initial mixture [1-3].

To broaden the nomenclature of silicate wall- and finish- materials, energy-saving non-traditional aluminosilicate materials with high available internal energy can be used. Clay rock materials significantly differ from traditionally used rock materials by the mineral composition and the construction. These materials are widely spread. But a significant number of these materials do not meet the requrements of state standards to the traditional raw materials used in construction materials production. At the same time, material composition and thermodinamically-unstable bounds allow one to lower power requirements for production of effective composite construction materials of new generation. These raw-materials can be chosen only according to their origin, structure-textural features and mineral composition.

Most aluminosilicate rocks have a complex polymineral composition [4-7]. This way, clay rocks can consist of silicon oxides, iron oxides, aluminum oxides, as well as aluminosilicates. Besides, clay minerals, compositions of clay rock include sand and other fine particles, which can also possess the capability of interacting with calcium oxide (quicklime).

The principal properties of the obtained silicate products completely depend on new formations which are synthesized during steam treatment [8-11].

Analysis of research of properties of new formations in building systems, particularly calcium silicate hydrates, based on aluminosilicate raw materials has shown significant variation in their influence on the building systems properties. Thus, for example, calcium silicate hydrates of the low-basic group possess the highest strength parameters while tobermorite has worse characteristics.

Two types of raw clay from the Kursk Magnetic Anomaly region with high aluminosilicate content were used to solve the problems of creating efficient composites.

The amount of pelite fraction in clay No. 2 is 39 % wt. For raw clay No. 1 this amount is 22.63 % wt. Siltstone and pelite are predominant by size. The chemical composition shows that these rocks have high silicon dioxode content and can be categorized as acidic.

Particles distribution according to their size is shown in tables 1 – 2.

Table 1:
Grain-size composition of clay rock № 1

Fracture content, mas. %, sieve size, mm					
More than 0.1	0.1–0.05	0.05–0.04	0.04–0.01	0.01–0.005	Less than 0.005
14.7	11.8	4.82	44	6.7	17

Table 2:
Grain-size composition of clay rock № 2

Fracture content, mas. %, sieve size, mm					
More than 0.1	0.1–0.05	0.05–0.04	0.04–0.01	0.01–0.005	Less than 0.005
0.4	18.72	18	22.15	8.5	34.15

Studying clay rocks using X-ray diffraction analysis revealed the presence of montmorillonite. Peculiar reflexes change their values after two hours of calcination at the temperature of 600 °C, which can be explained by the removal of water between the layers of the clay substance. Also, after calcination at high temperatures, there is a series of reflections which indicate the presence of illite-class minerals in the rock.

Presence of kaolinite is indicated by reflections in the area of 7.138 – 7.2. After two-hour long high-temperature treatment, this series of reflexes disappears, completely proving the presence of kaolinite. Presence of mixed-layer connections in the rock is characterized by reflections in area Q = 8 – 18°.
Clay rocks are mixed-layer formations of X-ray amorphous phase with the traces of hydromicas, Ca2+ montrominolites and kaolinite.

Quantitative mineral analysis shows that there is the dominant component in the rock composition of SiO2: 35 – 38 %. There are also: calcite (<5 %), feldspar (5-13 %), mica (0.5 – 1 %).

The pelite fraction of rocks represents montmorillonites, hydromicas, kaolinites, mixed-layer nanosized formations and X-ray amorphous compounds (Fig. 1).

Figure 1. X-ray diffraction pattern of pelite fraction

The pelite fraction was obtained by elutriation of soure sandy and clay rocks. Particle-size distribution within pelite fraction and source rocks was determined via laser granulometry using MicroSizer 201 installation (Fig. 2). The pelite fraction mainly contains particles with the size ranging from 0.7-10 μm.

Figure 2. Particle-size distribution: 1 – source clay rock; 2 – pelite fraction

Study of the microstructure of clay rocks (Figures 3 – 4) identified that the structure is of "skeletal" type. There is a large number of microscale level particles in the form of aggregates and clay particles. The habit of crystals is foliated, lamellar and curved in two directions. Particles form microaggregates by chaotic aggregation between each other (by means of mechanical bonds). However, in the entire mass, there are aggregates with well-oriented particles (clay minerals). This allows one to make a conclusion that the clay rocks under study have multicomponent (polymineral) composition. Furthermore, nanoscale level particles are observed in the rock's composition, which can predefine high properties of obtained products.

Figure 3. Microstructure of clay No. 1, SEM, ×50000

Figure 4. Microstructure of clay No. 2, SEM, ×50000

The standard technology of silicate material production involves a binder obtained by intergrinding two components: quicklime and quartzose raw materials. This facilitates an increase in the binder's dispersity and, consequently, accelerates the process of shaping new formations, which predefines improvement of product characteristics. According to the traditional technique, such binder is obtained in grinding machinery by grinding CaO and SiO2 in the 1:1 ratio.

To create a more dense structure of the material and accelerate the shaping of new formations, a binder consisting of clay rock and quicklime was obtained. Clay No. 1 and clay No. 2 were used in the experiment.

The raw mixture prepared for the experiment contained 15 % wt CaO (Table 3).

Table 3:
Compositions of raw mixtures based on lime-clay binder

Composition No.	Lime content in raw mixture, % wt	Proportion of lime to clay in binder	Specific surface area of binder, m^2/kg
1	15	1 : 1	1000
2	15	1 : 1.5	950
3	15	1 : 2	700

Samples were obtained by compacting under the pressure of 10 MPa. Moisture of the raw mixture depended on its composition and was within the range of 8-12%. After the samples were produced, they were subjected to steam treatment (with the temperature of 90–95 °C) for 12 hours (1.5 + 9 + 1.5). Characteristics of the samples were identified according to the regulatory documents. The results are presented in Table 4 and Figure 5.

Table 4:
Physical and mechanical properties of silicate materials based on lime-clay binder.

Physical and mechanical characteristics	Composition No.		
	1	2	3
Clay No. 1			
Compressive strength limit, MPa	15.5	16	16.8
Softening ratio	0.73	0.8	0.8
Average density, kg/m^3	1655	1680	1670
Water absorption, %	11.6	9.8	9
Clay No. 2			
Compressive strength limit, MPa	15.1	15.7	15
Softening ratio	0.72	0.72	0.7
Average density, kg/m^3	1520	1550	1580
Water absorption, %	14	13.5	13

Increasing the ratio of clay rock in the binder facilitates the increase of the compressive strength limit of the samples based on clay No. 1 from 15.5 to 16.8 MPa. For the samples based on clay No. 2, this increase is negligible and represents an increase from 15.1 to 15.7 MPa. In composition No. 3, a decrease in strength is observed.

The average density value changes insignificantly from 1655 to 1670 kg/m^3 for the samples based on clay No. 1, and from 1520 to 1580 kg/m^3 for the samples based on clay No. 2. The density of these samples is higher than that of those where only quicklime was used as a binder. Water absorption reduced due to the use of such binder, and for the samples based on clay No. 1 this reduction is more substantial. Values of the softening ration also increased.

The microstructure of a sample of composition No. 1 was studied with a scanning electron microscope (Figure 6). The microlevel structure of the obtained sample can be described as contiguous; a dense mass of unoriented new formations is observed in the total mass.

Figure 5. Compressive strength limit of samples based on obtained binder:
1 – based on clay No. 1; 2 – based on clay No. 2;

A more detailed study reveals a lattice of new formations represented by low-basic silicate hydrates.

Figure 6. Microstructure of sample based on obtained binder on basis of clay No. 1, composition No. 1: ×5000

For the development of optimal compositions providing optimal structure formation and production of silicate materials with high physical and mechanical properties were conducted studies to determine the rational content of the pelite fraction in the feedstock.

The experiment was based on the mathematical planning method. Experimental conditions are shown in Tab. 5.

Table 5:

Experimental conditions

Factors		Variability levels			Variability interval
Natural form	Coded form	–1	0	+1	
CaO, wt. %	x1	6	10	14	4
Pelite fraction content, wt. %	x2	10	20	30	10

The objective of factors variation was to identify their rational value providing for material production with required characteristics. Mathematical change models of physical and mechanical properties of silicate samples were obtained after statistical computational processing of experimental data.

Complex influence of CaO content and composition of pelite fraction on physical and mechanical properties of non-autoclaved silicate products is presented on nomographic charts (Fig. 7-8) built with a regression equation.

Figure 7. Nomographic chart of compression strength dependence on pelite fraction and lime content

Figure 8. Nomographic chart of mean density dependence on pelite fraction and lime content

The obtained data (Fig. 7) indicate that samples containing 10 wt. % of lime and 20 wt. % of pelite fraction reach the maximum strength (22 MPa). The strength almost does not change with the increase in pelite fraction to the 30 wt. %. The increase in lime content to 14 wt. % reduces the strength to 18 MPa.

According to differential, thermal and X-ray diffraction analyses, new formations mainly represent poorly crystallized compounds of hydrated calcium silicate (CSHB) and C2SH2. The interaction of lime with clay minerals in steam curing conditions leads to the reduction of connection between silicon-oxygen tetrahedrons and aluminum atoms in a crystal lattice of a clay mineral. Hence, alumina, silica and X-ray amorphous substance may react with calcium hydroxide.

The presence of nanosized aluminosilicate particles in clay sands, loams and clays, as well as fine-grained active quartz in alkaline conditions leads to the formation of tobermorite hydrosilicates of various basicity and hydrated calcium aluminosilicates.

Thus, a fine-grained part of clay rocks serves as an active hydraulic additive, and lime in this case is naturally transformed into a hydraulic binding agent. High temperature conditions of steam curing fosters the formation of cementing compositions, which takes place during lime-clay interaction. This gives building materials better physical and mechanical properties.

It is found that the content of pelite fraction has great impact on strength properties of silicate materials made on the basis of a clay sand. At the same time all compositions with 20 wt. % of pelite fraction ensure high strength properties and a good water resistance ratio of materials, and a further increase in mass does not lead to considerable increase in strength. It is of practical importance since variations of raw material composition, which are inevitable in real production, make it possible to produce building materials with set physical and mechanical properties.

This way, use of aluminosilicate raw materials, represented by clay rocks that are unconventional for the building industry, provdes the ability to obtain wall composites that possess high performance properties. Choosing pure quicklime or a specially prepared binder as a binding agent to obtain composites with higher parameters depends on the particular rock used and its composition. The physical and mechanical

properties of non-autoclaved silicate materials on the basis of clay rocks with various genesis will strongly depend on pelite fraction composed of the X-ray amorphous phase and fine-grained quartz. The optimal content of pelite fraction in clay rocks makes approximately 20 wt. %. Such composition of clay rocks ensures the formation of strong microstructure of cementing binding agents in steam curing conditions, which will provide for the production of efficient wall building materials via the energy saving technology.

The article was prepared within the scholarship of the President of the Russian Federation SP-3717.2018.1 for 2018-2019.

References:

[1] Lesovik, V. *Geonics (geomimetics). Examples of application in building materials science*. Belgorod,2014

[2] Lesovik, W. Zum Problem der Forchung des System Mensch-Stoff-Umwelt. In: *12. Ibaus. Internationale Baustofftagung*. City published: Weimar.,1994

[3] Lesovik, V. Reducing energy consumption of construction materials production of due to the use of energy of geological and technogenic processes. In: 18. Ibaus. Internationale Baustofftagung. City published: Weimar. 2012

[4] Ali Olad, Polymer / Clay Nanocomposites. Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites. Edited by Dr. Boreddy Reddy. Publisher InTech, pp: 113–138, 2011.

[5] Kiliaris P., and C.D. Papaspyrides, Polymer layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. Progress in Polymer Science, 35: 902–958, 2010.

[6] Emery, S.J, S. Masterson, and M.W. Caplehorn, Sand-clay pindan material in pavements as a structural layer. In the Proceedings of the 21st ARRB and 11th REAAA Conference. Transport. Our Highway to a Sustainable Future, p. 15., 2003.

[7] Howell, J. L., Shackelford, C. D., Amer, N. H., and Stem, R. T. Compaction of Sand-Processed Clay Soil Mixtures. Geotechnical Testing Journal, 20(4): pp. 443—458, 1997

[8] Volodchenko A.N. Sand-Clay Raw Materials for Silicate Materials Production. /., Lesovik V.S. // Advances in Environmental Biology, 8(10) June 2014,Pages: 949–955. – ISSN-1995-0756. – EISSN-1998-1066

[9] Volodchenko, A.A., V.S. Lesovik, L.H. Zagorodnjuk, A.N. Volodchenko and E.O. Prasolova, Influence Of The Inorganic Modifier Structure On Structural Composite Properties. International Journal of Applied Engineering Research ISSN 0973-4562 Vol. 10 (19): 40617-40622, 2015.

[10] Suleymanova L.A., K.A. Kara, K.A. Suleymanov, A.V. Pyrvu, D.D. Netsvet, and N.P. Lukuttsova,. The topology of the dispersed phase in gas concrete. Middle East Journal of Scientific Research, 18 (10): 1492-1498, 2013

[11] Kharkhardin A.N., L.A. Suleimanova, K.A. Kara, M.V. Malyukova and N.I. Kozhukhova,. The determination of topological properties in polydispersed mixtures on the results of sieve laser and particle size analysis. World Applied Sciences Journal 25(2) pp: 347-353, 2013

Ansprechpartner:

Cand. of Technical Sciences, A.A. Volodchenko alex-0904@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Doctor of Technical Sciences, professor V.S. Lesovik, naukavs@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Shabanova, H., Kyselova, S., Khrystych, O.

Studying the influence of industrial waste additives on the formation of C–S–H phases in the sand-lime brick

1. Introduction

Production of construction inorganic materials is a branch that intensively uses the industrial waste. The blast-furnace slag is a popular industrial by-product that has many advantages making it friendly for the environment due to low power inputs, use of the secondary raw material and reduced emission of greenhouse gases and harmful substances [1]. The smelting of one ton of cast iron results in the formation of 200 to 500 kg of the blast-furnace slag. The annual slag production can exceed 1Mt [2,3].

In spite of a broad spectrum of modern construction walling materials the sand-lime brick is still popular due to its relative inexpensiveness, ecological compatibility of the raw material and its availability. In Ukraine, the sand-lime brick segment makes up 7% of the market of construction walling materials [4]. The production of it requires about 12.5% of the total volume of lime consumed in Ukraine [5]. A replacement of the power-consuming raw material, i.e. the lime by the furnace-blast slag will contribute to the partial solution of such problems as an efficient use of raw material resources and a decrease of anthropogenic loading on the environment.

2. Experimental program

2.1. Motivation

Using different chemical and industrial additives, in particular the siliceous waste, metallurgic slag, ashes, sludge, inorganic salt additives with isomorphic anions of a C-S-H phases structure we can intensify the processes of phase and structure formation in the lime and silica mix and improve technical characteristics of the sand-lime brick [6].

The iron and slag melt is formed from the iron ore and coke mixture in the blast-furnace at a temperature of 1350 to 1550°C. The slag of a lower density is removed and cooled in process [2]. As for the cooling rate, we can distinguish the granulated blast-furnace slag (GBFS) that is snap-chilled in a large amount of water and the dump blast-furnace slag (DBFS) slowly cooled in the air. Snap-chilling minimizes the crystallization and the glass phase makes up more than 95%. A slow cooling mainly results in the formation of crystalline products. This type of slag is hard and it has a dense structure.

The oxide composition of these two types of slag differs insignificantly. Calcium Oxide, Silicon Oxide and Aluminum Oxide are prevailing. Magnesium Oxide, Ferrum Oxide and Calcium Sulfide and Ferrum (II) Sulfide are contained in a lesser amount. The main crystalline phases of blast-furnace slag are Merwinit $Ca_3Mg(SiO_4)_2$, Melilite $(Ca,Na)_2(Al,Mg,Fe^{+2})[(Al,Si,SiO_7]$ and Gehlenite $Ca_2Al_2SiO_7$ [7,8]. Belite $2CaO{\cdot}SiO_2$, Monticellite $CaMgSiO_4$, Rankinite $Ca_3Si_2O_7$, Wollastonite $CaSiO_3$ and Forsterite Mg_2SiO_4 can also be formed. Sulfur in the form of Oldhamite (Ca,Mg)S is also present very often [8].

Blast-furnace slag has latent binding properties at appropriate conditions, for example in the alkaline medium of cement solutions [1,9]. It is explained by the similarity of elemental and oxide compositions with that of an ordinary Portland Cement [1,7,10]. The cementing properties of blast-furnace slag can be activated by the compounds of alkaline and alkaline earth metals, liquid glass, cement, sulfates and active fine-dispersed silica [9,11,12]. Typical activators for slag-cement mixtures are gypsum and lime that enter into a chemical reaction with the slag and are bonded to form of hydration products [1]. When the silica and the lime wastes are added to the slag binder, the lime acts as an activator and it promotes the pozzolanic reaction with the silica [13]. The slag reactivity can also be manifested in the case of thermal activation in autoclave conditions [14]. At the hydration of slag minerals C-S-H phases are crystallized more frequently, in particular tobermorite. Hydrotalcite $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}\cdot 4H_2O$ is also formed very frequently [11,15,16].

The purpose of this research was to study hydration processes in the lime and silica mixture with the complex additive based on the industrial raw materials, i.e. ground dump blast-furnace slag, the silica waste of grinding bodies and the sulfate magnesium solution exposed to the hydrothermal treatment.

2.2 Raw Materials

The following raw materials were used for the investigation:

a) Lime (industrial product). The lime activity varied in the range of 81.0 to 91.0%, the lime slaking temperature ranged from 71°C to 96°C and the slaking time lasted from 2to 4 minutes.

b) Waste of grinding bodies used from ball mills; the chemical composition is given in the Tab.1. Specific waste surface was 1709 m^2/kg; the main phase was silicon dioxide in the β-quartz modification.

c) Dump blast-furnace slag; the chemical composition is given in the Tab.1.

d) Pond fine sand with the fineness modulus of $M_f = 1.263$.

e) Water solution of magnesium sulfate $MgSO_4$, the concentration $w(MgSO_4) = 2\%$.

Tab. 1:
Chemical composition of industrial wastes

Type of waste	Chemical composition [mass.%]									
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	FeO	Fe_2O_3	R_2O	TiO_2	MnO	S
Grinding body waste	2,46	91,74	1,43	1,64	-	0,66	2,07	-	-	-
Dump blast-furnace slag	46,41	38,89	7,48	5,39	0,43	-	-	0,02	0,05	1,33

2.3. Experimental Process

Dump blast-furnace slag was studied using the X-ray diffraction method (XRD). Fig.1. shows bar-X-ray patterns; the minerals were identified according to [17,18]. It was established that the blast-furnace slag contains Gehlenite, Melilite, Rankinite, Forsterite, Wollastonite and Oldhamite. It means that it has latent binding properties that are activated by the present lime, fine-grained silica, magnesium sulfate solution and hydrothermal conditions.

Fig.1: bar-X-ray diffraction pattern of the dump blast-furnace slag

Raw material mixtures used for the production of the specimens of sand-lime brick were prepared using the binder (21 mass.% of the total mass of dry mixture), sand and moistening water, the component ratio, mass.%:

1. The first composition (hereinafter referred to as LS) includes the bulk lime – 10.5, the grinding body waste – 10.5, sand – 79, and the moistening liquid (water).

2. The second composition (hereinafter referred to as the LSBFS) includes: lime – 5.0, grinding body waste – 10.0, blast-furnace slag – 6, sand – 79, and the moistening liquid (magnesium sulfate solution).

The lime and the dump blast-furnace slag were individually subjected to the preliminary milling in the metal ball mill to get the dispersity corresponding to the sieve undersize of 900 meshes/cm^2. The binder was prepared by the combined grinding of ground lime and fine-dispersed industrial waste, the binder dispersion corresponded to the sieve undersize №008. The binder was thoroughly mixed with the sand and moistened. In 50 – 60 minutes the mixture was moistened additionally and then it was held until a complete lime slaking. The cubes with the edge length of 0.024m were formed of the raw material mixture with the compacting pressure of 1.5MPa. Sand-lime brick specimens were subjected to the hydrothermal treatment in the laboratory vertical autoclave at the pressure of the saturated water steam 0,6MPa, and variable holding time. Finished specimens were subjected to ultimate compression strength test.

The XRD data were obtained using the diffractometer DRON-3M with copper anticathode based X-ray tube. DTA was performed using the derivatograph Q-1500 of a F. Paulik-J.Paulik-L.Erdey system with the reference substance of burnt Al_2O_3 powder and applied voltage of 88V.

3. Results and discussion

The specimens based on the lime-silica binder and lime-silica-slag binder (the mixtures of LS and LSBFS compositions, accordingly) were subjected to the hydrothermal processing at the autoclaving pressure of 0.6MPa. Tab.2 gives the strength test data.

Tab.2:
Sand-lime brick specimen strength

Raw mix composition	Autoclave treatment time [h]				
	2	3	4	5	6
	Ultimate compression strength [MPa]				
LS	14.0	-	16.0	-	19.0
LSBFS	11.0	14.0	17.0	28.0	40.0

The data analysis showed that the specimens of LS composition demonstrate a slow gain in strength in the range of 14MPa to 19MPa at the autoclaving pressure of 0.6MPa. It is conditioned by a lower temperature of saturated water steam at the autoclave pressure of 0.6MPa in comparison with temperature conditions at the typical pressure of 0.9 to 1.2MPa. The conditions of hydrothermal synthesis, i.e. the temperature (pressure) and the time prevent the formation of C–S–H phases in the amount sufficient for the formation of high strength products.

Sand-lime brick specimens with the complex additive of dump blast-furnace slag and the $MgSO_4$ solution (LSBFS) showed a slow gain in strength at early time of hydrothermal treatment (2 to 4 hours) with the subsequent abrupt gain in the strength up to 40MPa. The very fast gain in strength of samples should be presence of the blast-furnace slag activated by the set of ambient conditions: 1 – the hydrothermal treatment temperature contributes to the activation; 2 – the lime in the solution contributes to an increase in the pH value that results in the alkaline slag activation; 3 – the slag is activated by the sulfate ions of $MgSO_4$ solution; 4 – an active silica of the waste of grinding bodies also contributes to the activation.

The XRD data (Fig.2–3) show the diffraction pattern of β-quartz and calcite both for lime-silica binder specimens of LS composition and lime-silica-slag binder specimens with the addition of manganese sulfate solution (the LSBFS composition).

All the specimens of LS composition (Fig.2) identify $Ca(OH)_2$. This indicates the incompleteness of the phase formation processes of calcium silicate hydrates. After the two-hour exposure to the pressure of 0.6MP polybasic calcium silicate hydrates C_2SH_2 and $C_2SH(A)$ were formed with a high degree of probability. After the four-hour exposure a number of C_2SH_2 XRD peaks is decreased with a simultaneous increase of corresponding peaks for $C_2SH(A)$ and appears of the phase that can be identified as CSH(B). After 6 hours of hydrothermal treatment the amount of $C_2SH(A)$ is decreased and appeared tobermorite as the separate phase.

Bar-X-ray diffraction pattern for the specimens of a LSBFS composition (Fig.3) differ from LS by the appearance of the diffraction peaks for the blast-furnace slag minerals, i.e. Ghelenite and Melilite. The sample formed during the 2-hour pressure exposure identifies Rankinite and Forsterite and the formation of $C_2SH(A)$ is possible.

Fig.2: Bar-X-ray diffraction pattern for the specimens of silicate brick based on the lime –silica binder (LS): a – 2 hours, b – 4 hours, c – 6 hours

Fig.3: Bar-X-ray diffraction pattern for the samples of lime-silica-slag binder (LSBFS): a – 2 hours, b – 4 hours, c – 6 hours

After the 4-hour hydrothermal treatment the phases of Rankinite and Forsterite were not present and it is related to their hydration. Portlandite, CSH(B) and Tobermorite XRD patterns appeared. In the samples obtained during the 6hour pressure exposure a number of $C_2SH(A)$ XRD patterns is increased and Tobermorite appears and possibly the Hydrotalcite is formed.

The analysis of DTA curves (Fig.4) for LS-composition samples showed that β-quartz endothermic effect is identified in the entire time range at 600°C; the $CaCO_3$ endothermic effect is identified at 900 (850, 860)°C; and the $Ca(OH)_2$ endothermic effect is identified at 520°C and it is decreasing with time. There is a high degree of probability that the C_2SH_2 phases are formed with endothermic effects at 160°C (2 and 4 hours) or at 120°C (6 hours); the exothermic effect at 960 (930)°C corresponds to CSH(B). The samples formed during 6-hour exposure differ by the combination of endothermic effect at 190°C and exothermic effect at 930°C and that corresponds to Tobermorite and the endothermic effects at 410°C and 530°C are related to the stepwise dehydration $C_2SH(A)$.

Fig.4: DTA curves for the samples: with the lime-silica binder (LS); a – 2 hours, b – 4 hours, c – 6 hours

The DTA curves for the specimens of LSBFS composition (Fig.5) show such peculiarities: C_2SH_2, Tobermorite and CSH(B) are formed at all the stages of hydrothermal treatment with a high degree of probability. The endothermic effect of $Ca(OH)_2$ is not observed at 520°C. Probably, it is imposed on the β-quartz effect.

4. Conclusions

The sand-lime brick specimens formed using the additives of industrial wastes, in particular the waste of grinding bodies used by ball mills and dump blast-furnace slag at the autoclaving pressure of 0.6MPa.

Fig.5: DTA curves for the samples: lime–silica-slag binder with the addition of $MgSO_4$ solution (LSBFS); a – 2 hours, b – 4 hours, c – 6 hours

Calcium Hydroxide and C–S–H phases are the hydration products of raw mix with the addition of the silica waste of grinding bodies.

C–S–H phases and Hydrotalcite are the hydration products of raw mix with the addition of dump blast-furnace slag and the $MgSO_4$ solution.

The addition of ground dump blast-furnace slag and the $MgSO_4$ solution to the lime-silica raw mix to produce the sand-lime brick speeds-up a gain in strength during the 4 to 6 hour hydrothermal treatment. It is explained by the formation of the large amount of C–S–H phases.

The dump blast-furnace slag is activated by hydrothermal conditions, by the creation of alkaline medium as a result of the lime hydration and by the presence of sulfate ions and the active silica.

The strength of specimens with the complex slag additive that were formed in the mode of 0.6MPa–6hours exceeds the strength of lime-silica specimens two times and it is equal to 40MPa.

References

[1] Chen, W.; Brouwers, H.J.H.; Shui, Z.H.: *Three-dimensional computer modeling of slag cement hydration,* J. Mater Sci 42 (2007), P. 9595–9610, Doi 10.1007/s10853-007-1977-z

[2] Wei Chen: *Hydration of Slag Cement. Theory, Modeling and Application*, Dissertation. To obtain the doctor's degree at the University of Twente, 2007

[3] Van Laar R.; Dupon E.; Barel J.; Kamerling M.: Blast furnace slag granulation plant technology, Millennium Steel (2014), P. 28-31

[4] Sirotin O.V.: *Gas Concrete Market in Ukraine 2016*, All-Ukrainian Association of the Producers of Autoclave Concrete (presentation), URL: https://gazobeton.org/sites/default/files/sites/all/uploads/1report2016ua.pdf

[5] Radchenco M.; Syrota O.; Makarova O.: *Increase of ecological safety and economical effectiveness of silicate brick production*, Nauk. Zap. NaUKMA (2005) 43, Series: Biology and Ecology, P. 71-76
[6] Shabanova G.; Kyselova S.: *Improving the Energy Efficiency for the Technology of Autoclave Silicate Materials*, Naukovyi Visnik Budivnytstva (2016) 86 (4), P.176-181
[7] Mohit Jain: *Use and Properties of Blast Furnace Slag as a Building Material – AReview*, International Journal of Recent Contributions from Engineering, Science & IT 2 (2014) 4, P. 54-60, URL: http://online-journals.org/index.php/i-jes/article/view/4211 doi.org/10.3991/ijes.v2i4.4211
[8] Snellings, R.; Mertens, G.; Elsen, J.: *Supplementary Cementitious Materials*, Reviews in Mineralogy and Geochemistry (2012) 74 (1), P.211-278, https://doi.org/10.2138/rmg.2012.74.6
[9] Roy A.; Schilling P.J.; Eaton H.C. and et.: *Activation of ground blast-furnace slag by alkali-metal and alkaline-earth hydroxides*, J. Am. Ceram. Soc. (1992) 75 (12), P.3233-3240
[10] Richardson, J. M., Biernacki, J.J.; Stutzman P.E.; Bentz, D.P.: *Stoichiometry of Slag Hydration with Calcium Hydroxide*, J. Am. Ceram. Soc. 85 (4) (2002), P. 947-953, DOI: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00197.x
[11] Chen, W.; Brouwers, H. J. H: *The hydration of slag, Part 1: reaction models for alkali-activated slag*, Journal of Materials Science 42 (2007) 2, P. 428-443, doi:10.1007/s10853-006-0873-2
[12] Chen, W.; Brouwers, H. J. H.: *The hydration of slag, Part 2: reaction models for blended-cement*, Journal of Materials Science 42 (2007) 2, P. 444-464
[13] Escalante-Garcia, J.I.; Palacios-Villanueva, V.M.; Gorokhovsky, A.V.; Mendoza-Suárez G.; Fuentes A.F.: *Characteristics of a NaOH-Activated Blast Furnace Slag Blended with a Fine Particle Silica Waste*, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 7, P. 1788-1792
[14] Arabi, N.; Chelghoum, N.; Jauberthie, R.; Molez, L.: *Formation of CSH in calcium hydroxide–blast furnace slag– quartz–water system in autoclaving conditions*, Advances in Cement Research, Thomas Telford 27 (2015) 3, P.153-162, http://dx.doi.org/10.1680/adcr.13.00069
[15] Burciaga-Díaz; O.; Escalante Garcia J.I.: *Structure, Mechanisms of Reaction, and Strength of an Alkali-Activated Blast-Furnace Slag*, Journal of the American Ceramic Society 96 (2013) 12, P. 3939-3948. doi: 10.1111/jace.12620,
[16] Escalante-Garcia, J.I.; Fuentes, A.F.; Gorokhovsky, A.; Fraire-Luna, P.E.; Mendoza-Suarez, G. *Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis*, J.Am. Ceram. Soc. 86 (2003) 12, P. 2148-2153, doi: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03623.x,
[17] Mineralogy Database, URL: http://webmineral.com/
[18] Gorshkov, V.S.: Tymashev, V.V.; Savelev, V.P.: *Methods of the Physical and Chemical Analysis of the Binders,* Moscow: Higher School, 1981

Autors:

D.Sc. (Tech) Halyna Sabanova
National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»
2, Kyrpychova Str.
61002 Kharkiv, Ukraine
gala-shabanova@ukr.net

PhD. (Tech) Svetlana Kyselova
Ukrainian State University of Railway Transport
7, Feierbakh Sq.
61050 Kharkiv, Ukraine
kiselyovasa@ukr.net

PhD. (Tech) Olena Khrystych
National University of Civil Defence of Ukraine
94, Chernyshevska Str.
61023 Kharkiv, Ukraine
el-green@ukr.net

Zagorodnyuk L.Kh., Lesovik V.S, Chulkova I.L, Glagolev E.S, Sumskoy D.A, Zolotykh S.V, Makhortov D.S.

Law affinities of structures and its practical implementation

1. Einleitung / Indroduction

The erection of any building object is associated with the creation of a single monolith based on individual structures, blocks and stones and a fastening concrete or other mortar designed to provide a strong, durable intermediate layer that fastens various materials together and provides a protective coating and a durability of the structure as a whole.
Using the theoretical provisions of the new transdisciplinary science-geonomics (geomimetics), the principles of increasing the efficiency of building composites are formulated. In this connection, the Law of Affinity of Structures in Materials Science has been formulated, implying the design of layered composites and repair systems at the nano-, macro- and micro levels similar to the base matrix, which leads to a significant increase of the adhesion and longevity of materials [1, 2].
So, restoration and repair mixtures, plastering solutions, etc. should have the affinity of the structure with the matrix, otherwise, the structure of the material is destroyed (Fig. 1). A multicomponent system should work as an integrated mechanism, only the fulfillment of this condition will ensure its reliability and durability.

Fig. 1. Defects of destruction of finishing solutions

Practical implementation of the formulated law in building materials science is reflected in a number of examples on creating the target structures of building composites of various functional purposes [3-12].
The creation of a strong contact layer on different matrices in accordance with the Law of Affinity of Structures requires new approaches to the development of astringents and the selection of fillers and aggregates in thecreated system. The astringent plays the main role of the bonding element in the system. To ensure a stable conglomerate in a system of two or more matrices, it is expedient to use finely dispersed composite astringents, which consist of Portland cement clinker and mineral filler, which must have an affinity for the bonded matrix, as well as an organic modifier.

We have studied the effect of various mineral fillers on the formation of the structure and properties of the building composite in accordance with the Law of Affinity of Structures. The role and expediency of using various mineral fillers to create building composites for various purposes with the provision of a strong reliable structure of the material has been established.
Studies carried out by the authors [13-21], taking into account the principles law of affinity of structures have proved the possibility of a directed change in the capillary-porous structure and control of moisture transfer in limestone and cement stone with the joint application of additives of superplasticizers and mineral fillers, with a certain granulometric composition, which allows the design of composites based on astringents for the restoration of monuments of antiquity. This technique was tested during the restoration of the ensembles of Tsaritsyno and Rostov the Great, architectural, historical and cultural structures in Siberia and Bulgaria (Figure 2)

Fig. 2. An example of the implementation of the law of the affinity of structures at Kolchak's headquarters (Omsk)

The use of the law of affinity of structuresmade it possible to create a new effective heat-insulating and structural silicate material based on active granular aggregates with stably high thermal insulation properties, which has an increased adhesion strength with masonry solutions, which is especially important in seismic regions. The established regularitiesof structural changes and physical and mechanical properties of silicate products when using granular aggregates allowed forming volumetric contact zones between the developed aggregate and the matrix of the obtained composite. The creation or insertion of the most effective closed pores in the structure of the composite, in terms of thermal insulation, can significantly reduce the thermal conductivity, increase the heat resistance of the building walls, facilitate the mass of wall structures, and improve adhesion to masonry solutions [14,15].
Taking into account the law of affinity of structures, effective heat-insulating solutions are created on the basis of highly disperse composite astringents, obtained on the basis of Portland cement and mineral filler - wastes of perlite production and swollen perlite sand. It is established that the microstructure of the composite astringent with the use of waste products of pearlite production is characterized by a homogeneous dense structure of the aggregate blocks, which are fastened on all sides by the products of hydration, there are dense formations of the contact mesh with interlocking of dense layers that ensure close contacts with a minimum content of pores. Thespecificity of structure of the obtained composite astringents made it possible to see some changesin the formationsand it contributedsignificantly to the formation of the microstructure of the contact zones and the whole cement stone as a whole, which is confirmed by the results of physical testing, providing a compressive strength which was twice of the strength of the straight cementand making up 95.2 MPa (Fig. 3).

Fig. 3.Contact zone silicate brick-heat-insulating solution at the age of 28 days

The obtained compositions of heat-insulating mixtures prepared on the basis of swollen perlite sand and developed composite astringents using perlite production waste made it possible to obtain heat-insulating solutions with sufficiently low densities of 269-302 kg / m3 and strengths of 1.73-0.87 MPa. Thus, the created affinity of the structures in the raw components contributed to the development of small-crystal formations which will provide increased strength and durability of the heat-insulating solution. It has been revealed that heat insulating solutions applied to different substrates (ceramic and silicate bricks heavy and lightconcrete) have different adhesion rates to the substrates. Thesilicate brick hasthe greatest indicator of adhesion which already at the age of 3 days has a very dense contact zone on the surface of which sprouting of needle-shaped spinous crystals of calcium hydrosilicates of 4-5 nm long and 0.1 nm in diameter is seen (Fig. 4). The increased adhesion strength of the heat-insulating solution to the substrate is explained by the high affinity of the minerals of the silicate brick and the heat-insulating solution.

Fig. 4. Sprouting of needle-shaped spinouscrystals of calcium hydrosilicatesin the contact zone

The production of efficient building composites of the new generation is now accompanied by the use of complex, from the chemical and mineral point of view, component compositions in order to obtain high-quality building materials of various functional purposes with improved and

sometimes fundamentally new properties and a predetermined structure. The basis for the creation of such technologies is the principle of purposeful management of technologies at all its stages: creation of composite astringents using mineral fillers of a wide range of action, both active and inert, natural or techno genic origin; application of organic and mineral modifiers obtained on the basis of a complex of mineral components using various fillers of a special purpose; the development of optimal compositions of special functional purpose, the use of chemical modifiers, the use of mechanical and chemical activation of components and some other techniques.

The use of the main provisions of the geonics [22, 23] in the development of materials contributes to the creation of new high-strength, "intelligent" composites with predetermined properties.

The implementation of the affinity law of structures implies the creation of a system of solidifying composite, which sets the basis for reacting to changing conditions for synthesis and operation; new formations arepurposefullysynthesized and nano-, micro- and macrostructures are created which have the ability to recover defects themselves that arise in a certain range of operational loads. At the same time, it should be noted that the role of fillers in the system being created is extremely important, because it performs a whole complex of influences and a rational choice of the filler provides and guarantees the targeted properties to the system which is being created. Theoretical and practical approaches should be a prerequisite for creating a new class of "intelligent" building materials with effective properties. So, when creating and using any building material, there are certain requirements, the violation of which leads to a decrease in strength, non-fulfillment of operational requirements, and sometimes to the destruction of the structure, and violation of the laws of the affinity of structures leads to the above mentioned consequences.

Thus, the design of building composites, as artificial analogues of natural systems, will significantly improve the properties of building composites in accordance with modern requirements.

Theoretical approaches due to which the law of the affinity of structures was discovered can be a serious scientific basis for the further development of modern building materials science to create low energy-consuming, environmentally safe, competitive in domestic and foreign markets, highly-effectivematerials with improved properties and a predetermined structure.

Literatur/ References

[1] Lesovik V.S Law oftheaffinityofstructures in materialsscience / V.S. Lesovik, L.Kh. Zagorodnyuk, I.L. Chulkova // Fundamental research. 2014.- No. 3.- Part 2. P.267-271.

[2] Lesovik V.S.Effective dry mixesforrepairandrestorationworks / V.S. Lesovik, L.Kh. Zagorodniuk, D.A. Belikov, A.Yu. Shchekina, A.A. Kuprina // Building Materials .- 2014.-№7. - FROM. 82-85.

[3] ZagorodnukL. H. CreatingEffectiveInsulation Solutions, TakingintoAccountthe Law ofAffinityStructuresinConstruction Materials /LesovikV.S.,ShkarinA.V., BelikovD.A., KuprinaA.A. //WorldAppliedSciencesJournal 24 (11): 1496-1502, 2013, ISSN 1818-4952 IDOSIPublications, 2013, DOI: 10.5829/idosi.wasj.2013.24.11. 7015.

[4] Lesovik VS, Glagolev ES, Volodchenko AA Theoreticalbasisforcreating dry buildingmixtures. Vestnikof BSTU namedafterV.G. Shukhov. 2016, No. 9. P. 40-52.

[5] ZagorodnyukL.KhComposite astringentsbased on an organo-mineral modifierfor dry repairmixtures / L.Kh. Zagorodnyuk, V.S. Lesovik, A.V. Shamshurov, D.A. Belikov // Bulletin of BSTU. V.G. Shukhov .- 2014.- № 5.- P.25-31.

[6]L.Kh. ZagorodnyukTotheproblemofdesigning dry repairmixtureswithallowancefortheaffinityofstructures / L.Kh. Zagorodnyuk, V.S. Lesovik, D.A. Belikov // Vestnikofthe Central Regional Branchof RAASN, Issue 18. Moscow .- 2014.- C. 112-119.

[7] ZagorodnyukL. KhSpecificityofhardeningmortars on thebasisof dry mixtures / L.Kh.Zagorodnyuk, V.S. Lesovik, R. Gainutdinov // Vestnikofthe Central Regional Branchof RAASN-2014. - P. 93-98.
[8] Lesovik V.S. Structure-formation ofcontactlayersofcompositematerials/ V.S. Lesovik, L.H Zagorodnuk, M.M. Tolmacheva, A.A. Smolikov, A.Y. Shekina, M.H.I. Shakarna // Life Science Journal, 2014, 11(12s):948-953.
[9] Kuprina A.A. Anisotropyof Materials Properties of Natural and Man-Triggered Origin/ A. A. Kuprina, V. S. Lesovik, L. H. Zagorodnyk, M. Y. Elistratkin // Research Journal of Applied Sciences, 2014, 9: 816-819.
[10] Lesovik V. S. The Roleofthe Law ofAffinityStructures in theConstruction Material Science by Performance ofthe Restoration Works /V. S. Lesovik, I. L. Chulkova, L. Kh. Zagordnyuk, A. A., Volodchenko, and Popov D. Y.// Research Journal of Applied Sciences, 2014, 9: 1100-1105.
[11] Zagorodnyuk L. KhPracticalrealizationofthelawoftheaffinityofstructuresduringtherestorationofhistoricalobjects / L.Kh. Zagorodnyuk, V.S. Lesovik, I.L. Chulkova // High technologyandinnovation: Sat. doc. International scientific-practical. conferencededicatedtothe 60th anniversaryofthe BSTU named after VG. Shukhov, 2014. 3.- P. 242-246
[12] Lesovik, V.S. Totheproblemofincreasingtheefficiencyofcompositeastringents/ V.S. Lesovik, N.I. Alfimova, E.A. Yakovlev, M.S. Sheychenko // Vestnikof BSTU named after V.G.Shukhov. - 2009. - №1. P.30 - 33.
[13] Lesovik, V.S. Highlyeffectivecompositeastringentsusingnanomodifier / Lesovik VS, Alfimova NI, VishnevskayaYa.Yu. // Vestnikofthe Central Regional BranchoftheRussianAcademyofArchitectureandBuildingSciences. - 2010. - C.90.
[14] Lesovik, V.S. I.L. Chulkova, L.H. Zagorodnjuk, A.A. Volodchenkoand D.Y. Popov. The Roleofthe Law ofAffinityStructures in theConstruction Material Science by Performance ofthe Restoration Works. Research journalofappliedsciences. 2014. T. 9. № 12. C.1100-1105.
[15] Volodchenko A.A., V.S. Lesovik, L.H. Zagorodnjuk, A.N. Volodchenkoand A.A. Kuprina. The controlofbuildingcompositestructureformationthroughtheuseofmultifunctionalmodifiers. Research journalofappliedsciences. 2015. T. 10. № 12. C. 931-936
[16] Sheychenko, M.S. Composite astringentsusing high-magnesianwastesoftheKovdordeposits / M.S. Sheychenko, V.S. Lesovik, N.I. Alfimov // Vestnikof BSTU named after V.G.Shukhov. . - 2011. - №1. p.64 - 68.
[17] Volodchenko A.A., V.S. Lesovik, L.H. Zagorodnjuk, A.N. Volodchenkoand E.O. PrasolovaInfluenceOf The InorganicModifierStructure On Structural Composite Properties. International Journal of Applied Engineering Research. 2015. T. 10. № 19. C. 40617-40622.
[18] Shkarin, A.V. Preparationofcompositeastringentsin variousgrindingaggregates / A.V. Shkarin, L.Kh. Zagorodnyuk, AY Shchekina, IG Luginina // Vestnikof BSTU named after. V.G. Shukhov: materialsofthe Intern. Scientific-practical. Conf. - 2012. - № 4. - P. 53-57.
[19] Energycapacityofthesynthesisprocessesofcompositeastringentsdepending on thegenesisofthesilica-containingcomponentVishnevskayaYa.Yu., Lesovik VS, Alfimova N.I. VestnikofBelgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 2011. № 3. P. 53-56.
[20] Influenceofthecompositionofrawmaterials on thepropertiesof non-autoclavedsilicatematerials
Lesovik VS, Volodchenko AA VestnikoftheBelgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 2013. № 1. P. 10-15.
[21] Zagorodnyuk, L.Kh. Increaseofproductionefficiencyof dry constructionmixtures: monograph / L.Kh. Zagorodnyuk, V.S.Lesovik. - Belgorod: BSTU Publishing House, 2014. - 548 p.
[22] LesovikV.S. Geonics. Subjectandobjectives. Belgorod: BSTU, 2012.- 100 c.
[23] Lesovik V.S. Geonics (geomimetics). Examples of realization in building materials science: monograph / V.S. Lesovik. - 2 nd ed., Ext. - Belgorod: BSTU Publishing House, 2016. - 287 p.

Lesovik, V.S.; Zagorodnyuk, L.H.; Glagolev, E.S.; Makhortov, D.S.; Zolotykh, S.V.

NATURE-LIKE TECHNOLOGIES IN BUILDING INDUSTRY

Einleitung/ Indroduction

At present, humanity is on the verge of a complex stage of its development. This century is marked by serious problems associated with the depletion of hydrocarbons, lack of fresh water, activation of natural and technogenic disasters, environmental degradation. The human habitat has deteriorated [1].

It is known that people spend up to 90% of his life in artificially created environment – in the premises constructed of various building materials, which in many ways determine working capacity, mental activity, creative spirit, psycho-emotional state and, finally, the life expectancy of a person.

The effect of cosmic radiation on the human body, which leads to increased fatigue, headaches, irritability has increased. In the course of medical research, it has been established that the long-term effect of variable electromagnetic fields on the human body causes cardiovascular and nervous systems disorders. It results in decreasingwork efficiency and reduction of accuracy during the work, as well as in increased fatigue. The influence of an alternating magnetic field on the human body causes heartache and headache.

The negative influence on the person is made by a vibrating background. Progressive increase in the values of the vibrational background leads to a nervous system disorderand rapid fatigue, disruption of the body. Often people do not think about environmental factors, and their homes do not fit perfectly in shape into the surrounding space [2].

The solution of such significant problems is possible due to the use of a new paradigm of science - the application of transdisciplinarity in science and education, which include cybernetics, bionics and geonics. It is the bionic approach to the study of the living nature, and above all the morphology, ecology and physiology of living organisms, their elements and populations, has proved very productive in solving complex problems of scientific and technological progress [3-9].

The organization of the human habitat is conditioned, first of all, by the biological necessity to ensure the physical conditions of human existence. The formation of the foundations of the building culture was determined by natural conditions: the climate of the region, temperature fluctuations, humidity, the nature of the landscape and vegetation, and the availability of building materials. In the formation of the human being, the defining factors were periods of glaciation alternating with a warming of the climate. Such changes in the environment made it necessary to mobilize all means for survival, to seek and build shelter from the weather, they accelerated the process of separating man from animals, taught him to sew the clothes, build dwellings (Fig. 1), and obtain fire. Depending on the region, climatic conditions, availability of materials from which it was possible to build shelters, a person created his first dwellings.

Fig.1. Evolution of the dwelling

The configuration of the dwelling deserves special attention. Creating a safe and comfortable home humanity since ancient times, imitated the animal world and nature and used the protective functions incorporated in them (Fig. 2-6).

For the purpose of rational heating, preservation of heat and safety, dwellings were built creating a streamlined semicircular or conical shape. Until now, the dwellings of the northern nationalities have a characteristic shape in the form of a cone, providing optimal conditions for the preservation of heat and a comfortable stay (Fig. 6).

Fig.2. Shellfish

Рис.3. Shells

Fig.4. Tortoise transformationA

Fig.5. Armadillo transformation

Fig. 6. Reindeer skin tent – Northern people's dwelling

All historical epochs that left unique evidence of human dwellings testify to the imitation of man by the natural forms of the organic and inorganic world. In the early stages, these were oval niches in caves, as the most convenient and comfortable forms for human accommodation and heat preservation. Later, the man found that the oval and spherical forms are the most durable. And this experience was transferred to the construction of dome structures.

Thus, a billion-year experience of the history of the animal world has been taken as a basis for the creation of shelters and dwellings.

The environment where we live, carries a huge amount of information that adversely affects us. The greatest influence on the human psyche and thoughts, goals and desires is made by information which comes from its habitat. In the course of the study, certain regularities of the relationship between the geometric characteristics of the architectural-spatial form and the psychological response of a person to have been revealed (Fig. 7).

Fig.7. Modern dwelling houses

Humanity appeared on the Earth about 70-50 millennia BC. and from the beginning of his evolutionary path was engaged in the cognition and improvement of the world. Over time, sources of cognition and research methods were differentiated.

The 21st century demands the creation of modern high-tech, reliable and durable composites of the new generation with the required properties, and for this, new approaches are needed in the design, synthesis, operation, destruction and reuse of raw materials, based on the introduction of fundamentally new nature-friendly technologies.

Unfortunately, the constructive decisions of buildings and structures of the last century have shifted to the use of vertical and horizontal elements (Fig. 7), excluding the billion-year experience of wildlife and our ancestors.

The «brand identity» of the modern age is ZD additive technologies. Additive technologies have a huge potential in reducing energy costs for creating a wide variety of products. Despite many positive features of 3D printing, the introduction of these technologies in Russia has not yet reached a significant level [10-14].

The advent of 3D printing technology or additive manufacturing was not sudden and it is generally assumed that the foundations were laid back in the past. The essence of additive production is in addition, in this way of creating a complex shape, when the material is applied sequentially, as a rule, layer by layer, so it consumes as much as necessary to create the required shapes. The process is controlled by a computer in whose memory the 3D model of the future part is embedded, cut into thin layers-sections. The device feeding the material moves along the trajectories specified by the computer, layer by layer, constructing the future product. It is assumed that the finished part does not need traditional machining. Additive production is another way of manufacturing parts and items from different materials along with casting, rolling, stamping and cutting. The use of additive production technology for the erection of buildings and structures will significantly reduce costs by reducing material costs and increasing productivity, open up new creative approaches for the architectural appearance of our cities and will create more comfortable conditions for human habitation.

Currently Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov is developing innovative materials and composites for 3D additive technologies.

These technologies should be created taking into account the experience of centuries-old technologies of animal construction. The theoretical basis for the design, development and synthesis and implementation of these technologies are the bionic approaches, the use of the foundationsof geonics and the law of the affinity of structures.

Within the framework of 3D additive technologies, technogenicmetasamotosis is proposed, the law of affinity of structures, consisting in the design of layered composites, masonry solutions and repair systems, at the nano-, micro- and macrolevels similar to the basic matrix; The development of new composites should be based on new raw materials.

Theoretical positions were realized in the design and synthesis of effective new generation composites based on multicomponent systems with micro-, ultra- and nanodispersed fillers in combination with other additives.

Rapidly hardening reactive powdered concrete reinforced with a steel or polymer microfiber is proposed for this purpose. The feature of this is the absence of a large aggregate without loss in the binder / solid ratio, as well as high performance characteristics (concrete of class B60 and more). Sandy concretes on the reaction-powder bond have a high coefficient of constructive quality, which makes it possible to create structures with a smaller volume in comparison with conventional designs, respectively, with lower weight and reduced material consumption [15].

Table 1

Characteristics of composite gypsum binders (B/B_{ind}=0,5)

Type of mineral additive	Plasticit y,	Period of setting,	Compression strength, MPa, in the period	Coeff size

	m	min-s						$К_p$
		start	end	2 h.	7 days	28 days	dry	
Westmagneticseparationwaste	0,175	9-00	12-00	5,5	12,8	16,8	22,0	0,78
Quartzsand	0,144	4-47	10-33	7,3	13,1	14,0	20,1	0,75
Sand quartzite*	0,180	8-30	11-30	3,7	10,1	15,6	21,3	0,75
Concrete scrap**	0,120	8-00	9-30	4,2	17,4	28,3	31,0	0,62
Fireclay dust	0,160	7-00	9-00	4.5	6.5	10.4	17.3	0,62
Silica clay	0,110	3-00	5-00	7,0	8,2	10,8	17,6	0,43
Perlite	0,115	4-00	5-30	7,5	9,0	12,1	18,1	0,44

CGB composition (% by mass): G:C:A=70:15:15; * G:C:A =64:12:24;**G:C:A =60:20:20

For the rapid construction of affordable housing with 3D technology, cheaper fine-grained and sandy types of concretes, modified with organic additives, mineral fiber, can be used. As reinforcement, innovative technology of woven volume-mesh frames can be used. A whole range of building composites based on fast-hardening waterproof composite gypsum binders (Table 1), modified by various types of mineral additives of different genetic types, has been developed [16-17].

Table 2

Influence of chemical additives on CGB characteristics (with wet magnetics separation wastes), (B/Bind=0,46)

Type of additive	Content of additive, mass. %	flow, m	Settingpertiod, min.,sec.		Compression strength, MPa, after		
			start	end	2 h	7 days	28 days
Without additive	—	0,120 0,180	7-40 8-30	9-40 11-30	4,6 3,2	14,8 13,2	20,0 13,6
Naphthalenebased							
C-3	0,1	0,160	8-30	11-30	5,5	22,0	23,3
	0,3	0,180	8-30	11-00	5,1	21,5	22,0
	0,5	0,220	8-20	11-00	4,9	19,0	20,5
Polyplast CP-1	0,1	0,160	7-45	10-45	5,0	14,5	15,7
	0,3	0,185	7-30	10-30	4,4	13,9	14,7
	0,5	0,220	7-15	10-15	4,2	13,4	13,9
Melaminebased							
MELMENT F10	0,1	0,165	8-15	11-50	5,8	14,4	14,7
	0,3	0,195	7-45	9-57	4,7	13,6	13,9
	0,5	0,225	7-30	10-35	3,9	13,1	13,6
наосновеотходовпроизводствеbased on resorcine production wastes							
СБ-3	0,1	0,145	9-30	12-00	5,4	21,0	21,7
	0,3	0,200	18-00	22-20	3,8	19,2	20,0
	0,5	0,220	25-00	28-30	2,9	17,5	18,0
Withcitricacidanditsproductionwastes (CF)							
Citric acid	0,03	0,160	19-15	25-20	4,8	9,3	10,1
	0,05	0,162	24-20	29-00	5,1	9,9	11,2
	0,07	0,162	29-30	34-30	5,6	10,4	11,9

Citric filtrate(CF)	0,3	0,120	10-30	15-30	5,5	17,0	17,2
	0,6	0,120	15-30	20-00	4,5	16,0	16,9
	0,9	0,120	20-00	25-00	4,2	14,2	14,5
	1,5	0,120	29-00	36-00	3,8	11,5	13,2
Complex chemical additives							
C-3-(0,5%)+CF(1,5%)		0,180	45- 00	58-00	4,0	11,6	13,5
CB-3 (0,5%+CF(1,5%)		0,180	53- 00	72-00	4,3	9,0	12,3
Citric acid–(0,05%) + Polyplast CP-1(0,3%)		0,265	30-00	35-15	4,3	13,2	13,8
Citric acid (0,05%) + MELMENTF 10 (0,3%)		0,250	30-00	35-30	4,2	9,5	11,5

In order to obtain non-exfoliating concrete mixes on KGV for use in the manufacture of thick-walled or thin-walled construction products and structures in layer-by-layer technology, complex chemical additives were used including retarders of setting time, super- and hyperplasticities capable of providing the ability to regulate and control the structure formation in the plastic state and in the process of formation of the structural strength of composites (Table 2).

Superfine fillers with a specific surface of at least 500 ... 600 m2 / kg, obtained by fine grinding of technogenic raw materials (waste of wet magnetic separation of ferruginous quartzites, screening of quartzite sandstone, concrete scrap, etc.) of raw materials of natural origin (quartz sand, silica clay, perlite, tuff , chalk, etc.) contribute to the effective control over the processes of internal structure formation of composites (Fig. 8), providing high quality products based on them.

Fig. 8 -Lattice-type microstructure of low-based calcium hyrrosilicates on gypsum crystals: *a*- CGBwithquartz sand; *b*–CGB with concrete scral; c–CGB with zeolite tuff

The process of formation of a single gypsum cement matrix was activated at the expense of the nucleating agent, which was the fine ground waste of concrete scrap.

The compositions of KGB with microdispersed mineral additives from technogenic raw

materials, with reinforcing fibers and complex chemical additives of increased water resistance and durability of the classes for compressive strength V5-B30, medium density D1000-2100 kg / m^3, frost resistance F20-F50, K_p = 0.65 -0.78.

The positive properties of gypsum composite materials (low cost, ecological cleanliness, fast set of strength, good heat and sound insulation properties, no shrinkage deformations, good thermal insulation and sound absorption capacity, fire resistance, positive effect on human health by creating a favorable microclimate in the premises, etc.) allow to preserve and improve the operational qualities of buildings and the comfort of their internal environment.

Gypsum composite materials have a great future. The rates of growth in their production and use will be much greater than for all other building materials and will allow not only to improve the ecological situation, reduce the energy intensity of the construction industry, but also create comfortable conditions for human existence. Specifically, gypsum-containing composite astringents are most suitable for use in 3D additive technologies, due to their unique properties.

The development of compositions of building composites, including powder composites, as well as the organization of their production for additive technologies will allow:

- to provide the construction industry with products of complex shape, with high performance characteristics;
- exclude technological dependence on foreign companies - suppliers of products for domestic production;
- reduce the prime cost of manufacturing products of complex shape due to the abandonment of expensive machining operations;
- to increase the competitiveness of high-tech products in the international and domestic markets;
- many times reduce the construction time, etc.

The introduction of 3D technologies will allow building residential buildings comfortable for human habitation and having a rational shape and configuration similar to those characteristic of the animal world.

Thus, in the modern world, to create a comfortable human environment, it is necessary to develop rational round forms of buildings and structures, taking into account the multi-million-dollar experience of the biological world, the developed protective systems from the negative factors of representatives of the organic world. To develop high-efficient fast-hardening materials obtained on the basis of composite gypsum binders using new types of raw materials that, as a result of natural technological activation of rocks due to deep geological or technogenic processes, differ significantly from the traditionally used quartz raw materials, ie they are genetically activated.

Application of additive production technology for the erection of buildings and structures will allow creating nature-like architectural structures, for comfortable living conditions of a person.

References

1. V.Telichenko. From ecological and "green" construction - to ecological safety of construction.// Industrialandcivilengineering.-2011.-№2.-C.47-51.

2. V.TelichenkoI.SlesarevM.Yu. Environmental safety management of construction. Environmental impact assessment and assessment of environmental impacts.-M.: publishersoftheAssociation of Building educational institutions, 2005.-441c.

3. LesovikV.S. Geonics. Subjectandobjectives. Belgorod: BSTU, 2012.- 100 c.

4. V.S. LesovikGeonics (geomimetics). Examples of implementation in building materials science: monograph / V.S. Lesovik. – 2d edition, amended – Belgorod: BSTU publishers, 2016. – 287 c.

5. LesovikV.S. Technogenicmetasomatism in building materials science / V.S. Lesovik // International collection of scientific works Building materials-4S. Novosibirsk.-2015. p. 26-30

6. Zagorodnuk L.H. Creating Effective Insulation Solutions, TakingintoAccountthe Law of Affinity Structuresin Construction Materials / Lesovik V.S., ShkarinA.V., Belikov D.A., Kuprina A.A. // World Applied Sciences Journal 24 (11): 1496-1502, 2013, ISSN 1818-4952 IDOSIPublications, 2013, DOI: 10.5829/idosi.wasj.2013.24.11. 7015.

7. Lesovik V.S. Effective dry mixes for repair and restoration works / V.S. Lesovik, L.H. Zagorodniuk L.H., D.A. Belikov, A.Yu. Shchekina, A.A. Kuprina // Building Materials.2014. -№7. -p. 82-85.

8. Lesovik V.S. Structure-formation of contact layers of composite materials / V.S. Lesovik, L.H Zagorodnuk, M.M. Tolmacheva, A.A. Smolikov, A.Y. Shekina, M.H.I. Shakarna // Life Science Journal, 2014, 11(12s):948-953.

7.Lesovik V. S. The Role of the Law of Affinity Structures in the Construction Material Science by Performance of the Restoration Works / V. S. Lesovik, I. L. Chulkova, L. Kh. Zagordnyuk, A. A., Volodchenko, and Popov D. Y. // Research Journal of Applied Sciences, 2014, 9: 1100-1105.

8. Dry building mixtures for repair work on composite binders: monograph / B.C. Lesovik, L.H. Zagorodnyuk, G.G. Ilinskaya, D.A. Belikov .-Belgorod: BSTU publishers. 2013.-145c.

9. KuprinaA.A. Anisotropy of Materials Properties of Natural and Man-Triggered Origin/ A. A. Kuprina, V. S. Lesovik, L. H. Zagorodnyk, M. Y. Elistratkin // Research Journal of Applied Sciences, 2014, 9: 816-819.

10. Lesovik V.S. Intelligent building composites for 3D additive technologies / In the collection of papers: Effective building composites. Scientific and practical conference dedicated to the 85th anniversary of Honored Scientist of the Russian Federation, Academician of RAABS Doctor of Technical Sciences Bazhenov Yuri Mikhailovich. BSTU, Belgorod,, 2015. p. 356 –362.

11.Tschernyschowa, N.W. Gipshaltigekompositbindemittel –zukunftdesökologischenbauen /N.W. Tschernyschowa, W.S., Lessowik, H.B Fischer., M.J.Drebesgowa //всборнике: 19-te internationaleBaustofftagungIbausil 2015. 2015. c. 699-706/

12. Murtazaiev, S.A.Y. Fine-grainedcellular concrete creep analysis technique with consideration forcarbonation / S.A.Y Murtazaiev, M.S. Saidumov, V. S. Lesovik., N.V Chernysheva., D.K.S. Bataiev // Modern applied science. 2015. т. 9. № 4. с. 233-245.

13.Chernysheva, N.V. Properties and application of fast-hardening composites based on gypsum binders // N. Chernyshova. D.A. Drebezgov//BSTUbulletin№ 5. p. 125-133.

14. Chernysheva, N.V. Waterproof gypsum composite materials using technogenic raw materials: monograph / N.V., Chernysheva, V.S. Lesovik., M.YuDrebezgov / Belgorod: BSTU publishersБГТУ, 2015. 321p.

15. Tolstoy A.D.Lesovik V.S., Zagorodnyuk L.H., Kovaleva I.A. Powdered concrete with the use of technogenic raw materials / Scientific and technical journal. Moscow: MSCU publishers. 2015. №11. p. 101–10.

16. Lesovik V.S., Chernysheva N.V., Klimenko V.G. Processes of the formation of gypsum-containing composites taking into account the genesis of raw materials / IzvestiyaVuzov. Building. 2012. №4. p.3 –11.

17. Chernysheva, N.V. Use of technogenic raw materials for increasing water resistance of composite gypsum binders / N.V. Chernysheva //

ConstructionMaterials. 2014. № 7.p. 53-56.

Sultanov A.A .; Axmedov S.I. .; Shodiev F.D .; Azimov A.A.

Foamed concrete with density of 300 ... 600 kg / m^3 based on alkaline and portland cements

Introduction.

In the scientific and research laboratory # 5 of Samarkand State Architectural and Construction Institute named after Mirzo Ulugbek (SRL # 5 of SSACI) studies were carried out to develop such highly effective composite materials as gas and foamed concrete on the basis of alkaline activated cements and Portland cements, developed earlier by the same laboratory. In particular, it was proved that in order to increase the strength of foamed concrete it is possible to add basalt and wollastonite fibers, which regardless of the type of cementing will lead to an increase in strength, especially when bending by 20 ... 40% [1]. As a result of these studies foamed concrete having properties with the standards for such materials has been developed and investigated [2]. If we take into account the fact that alkaline activated cements have increased activity we can assume the possibility of obtaining foamed concrete with a lower density [3]. Such work is considered to be actual as at present the demand for highly effective thermal insulation materials has increased by several times.

The aim of this work is to develop foamed concrete with a bulk density of 300 ... 600 kg / m^3 based on alkaline and portland cement.

Raw materials for the research.

Alkaline cement mainly consists of aluminosilicate and alkaline components. As a raw material for conducting studies based on alkaline cement the electric thermal phosphorus slag of Djambul Phosphorus Plant (Kazakhstan), containing the ingredients, shown in % as: SiO_2 - 41.24, Al_2O_3 - 2.72, Fe_2O_3 - 0.45, CaO - 44.87, MgO - 5.00, SO_3 - 0.83 with basicity moduli of 1.13 and activity of 0.07.

High modulus industrial sodium liquid glass (GOST 13078-81) with a silicate module 3 and a density of 1300 kg/m^3 was used in the studies as an alkaline component. The foaming agent was "PB-Lux" produced by JSC "Ivkhimprom" (Russia).

For manufacturing of the foamed concrete quartz sand of the Zarafshon quarry (the bank of the Zarafshon River) was used with a size module of M_k = 2,1 ... 2,3 and corresponding to the requirements of the standards of GOST 8269-93.
For comparative tests Portland cement of grades PC400 and PC500 of JSC "Qizilqumcement" (Uzbekistan) was used as cementing component.

Methods of research.

Portland cement tests were carried out in accordance with the requirements of the standards of GOST 310.1 ... 310.3.-76, GOST 310.4-81. When testing alkaline cementing components the same standards were applied with the difference that the alkaline cementing components were mixed not with water but with water based

solution of alkaline component. The samples were hardened under normal conditions, that is, in a chamber with a hydraulic shutter at a temperature of 20 ... 22 ^{0}C with an air humidity of 85 ... 95 %.

The cellular concrete was manufactured and tested according to the methods given in the standards of GOST 25485-89, GOST 27005-86, GOST 12852.0 ... 3-77, GOST 8462-85, GOST 7076-96, GOST 17177-94. Concrete hardening was carried out in air-dry conditions at room temperature with air humidity 60 ... 65 %.

The results of the research and discussion.

Prior to the development of the foamed concrete composition we investigated some compositions of alkaline cements and the composition of Portland cement. The study of cementing components for the development of the foamed concrete showed that Portland cement grades PC400 and PC500 in terms of physical and mechanical properties meet the requirements of the standards of GOST 10178-85 "Portland cement and Portland cement slags. Technical conditions" (Table 1).

Table 1. Results of portland cement research

№	Types of research	Method of research	Required value in accordance with GOST 10178-85	Factual value
1	Fineness of grinding on the remainder on the sieve № 008,%, for: PC400D0 / PC500D0	GOST 310.2-76	Not more than 15	8/5
2	Water requirement for obtaining a cement paste of normal density,%	GOST 310.3-76	Not normed	24
3	Presence of signs of false seizure	GOST 310.3-76	There must not be any	Ther is no any
4	Uniformity of volume change during hardening of both cements	GOST 310.3-76	Must withstand the test for uniformity of changes in volume during hardening	All 6 samples withstood the test
5	Setting time, h-min: - start/- end	GOST 310.3-76	Not earlier than 0-45 / Not later than 10-00	1-20 3-40
6	Compressive strength of samples: PC400D0 / PC500D0	GOST 310.4-81 with changes	Not less than 39,2/49,0	40,5/49,2
7	Bending strength of samples: PC400D0/PC500D0	GOST 310.4-81 with changes	Not less than 5,4/5,9	5,6/6,2

The compositions of alkaline cements and their strength after steaming according to the 3 + 6 + 3 hour mode at the temperature of isothermal aging of 90 -92 ^{0}C, as well as on the 28th day of hardening under normal conditions are given in Table. 2.

Table 2. Compositions and strength parameters of alkaline cements

№	Cementing composition, %		Cementing component density, kg/m^3	Strength limit after steaming, MPa, under the conditions		Strength limit for the 28th day of hardening, MPa, under the conditions	
	Slag ETF	Cement	Liquid galss	bending	compressing	bending	compressing
3	100	0	4	6,3	59,3	6,2	59,0
4	95	5	5	6,8	66,2	6,8	65,1

The test results indicate that the strength parameters of alkaline cements, regardless of the hardening conditions, are higher than those of Portland cement. And this difference reaches both brands. Moreover, the introduction of up to 5% of cement in the composition of alkaline cement this difference increases to 10 MPa (Table 2).

The investigated compositions of the foamed concrete on the basis of alkaline cements and Portland cement, their strength indexes and density are given in Table. 3 and 4. As foaming agent in these compositions PB-Lux is used, and as filler - quartz sand.

Table 3. Foamed concrete based on portland cement

№	Cementing composition content		Sand quantity, кg/м^3	PB-Lux, l/м^3	V/C	Average density, кg/м^3	Compressive strength, MPa
	Type	Q-ty, кg/м^3					
1	PC500DO	270	-	0,6	0,55	300	0,80
2	PC400DO	270	-	0,6	0,55	305	0,35
3	PC500DO	360	-	0,6	0,55	410	1,52
4	PC400DO	360	-	0,6	0,55	405	0,83
5	PC500DO	360	100	0,5	0,55	500	1,93
6	PC400DO	360	100	0,5	0,55	510	1,00
7	PC500DO	360	200	0,4	0,60	605	2,51
8	PC400DO	360	200	0,4	0,60	600	1,49

Alkaline cements were obtained on the basis of electric thermal phosphorus slag and portland cement PC400D0 was used as an additive (Table 4).

Conclusion.

The obtained results of the research show that with the use of Portland cement additives it is possible to obtain foamed concrete with the density of 300 ... 600 kg / m^3 both on the basis of alkaline cement (Table 4) and Portland

Table 4. Compositions of foam concrete on alkaline cement

№	Quantity, кg/м^3				V/C	Average density, кg/м^3	Strength limit in compression, MPa
	Cementing component	additives	sand	PB-Lux			
1	270	-	-	0,6	0,55	310	1,11
2	270	3	-	0,6	0,60	305	1,45
3	270	5	-	0,40	0,60	300	1,60
4	270	7	-	0,33	0,65	300	1,20
5	360	-	-	0,6	0,55	410	1,42
6	360	3	-	0,6	0,60	400	1,80
7	360	5	-	0,40	0,60	395	2,00
8	360	7	-	0,33	0,65	395	1,30
9	360	-	100	0,5	0,55	510	1,75
10	360	3	100	0,5	0,60	505	2,10
11	360	5	100	0,40	0,60	505	2,41
12	360	7	100	0,33	0,65	502	1,72
13	360	-	200	0,4	0,55	609	2,15
14	360	3	200	0,4	0,60	605	2,65
15	360	5	200	0,40	0,60	600	2,75
16	360	7	200	0,33	0,65	610	1,90

cement (Table 3). An increase in the amount of the additive of more than 5% strength is sharply reduced, which may be due to the rapid coagulation of cement minerals in a highly alkaline medium.

Bibliography

[1] Sultanov, A.A.; Axmedov, S.I.; Yakubov, S.F.; Kahharov, Sh.Kh. Foamed concrete on the base of alkaline and portland cements. 19. International Baustofftagung (ibausil), Weimar 2015, Tagungsbericht, Band 2, p. 1357-1360.
[2] O’zDSt 680-96 Celled concretes.
[3] Krivenko, P.V.; Runova, R.F.; Sanitskiy, M.A.; Rudenko, I.I. Alkaline cements. – Kiev: Publishing House «Osnova», 2015.

Authors

Candidate of Science (Technical), docent Amindjan Axadovich Sultanov
Candidate of Science (Technical), docent Sultan Ilyasovich Axmedov
Master degree students Farkhod Davlatovich Shodiev
Master degree students Akmal Abdig’anievich Azimov

Samarkand State architectural and civil-Engineering institute

Uzbekistan 140147 Samarkand, Lolazor str. 70
E-mail: sultanovaminaka@mail.ru

Sultanov, A.A.; Tulaganov, A.A.; Karimova, R.V.; Soliev, B.Kh.

Polystyrene concrete of density of 300…600 kg/m^3 on the base of alkaline and Portland cements

The requirements for thermal insulation of constructions in Uzbekistan, as in other countries, become much more insistence, which leads to an increase in the demand for thermal insulation materials recently. This is evidenced by a number of adopted documents, in particular, the Decree of President of Republic of Uzbekistan No.UP-4947 of February 7, 2017, "Strategy for the Five Priority Actions for the Development of the Republic of Uzbekistan in 2017-2021", which led to significant changes in the development of the building materials industry, in part main, materials with high thermal insulation properties.

For this reason, interesting solutions suggest use of lightweight concrete with expanded polystyrene (polystyrene concrete). Until now, in modern construction, we mainly use traditional materials that have been used since ancient times. But progress does not stop, new modern building materials look like polystyrene concrete gives us much more opportunities and benefits, both for future homeowners and for construction companies.

Heat-insulating polystyrene concrete is a modern invention of a humanity, which significantly reduces financial, energy and labor costs in construction of building.

Polystyrene concrete is a type of lightweight concrete and is a mixture of polystyrene granules that have formed the foaming process, the required amount of portlandcement, water and additives. Polystyrene concrete with a density of 300 ... 600 kg/m^3 is used to get heat and sound insulation under not big load on the structure of the building.

This material is used in concrete blocks and panels for external walls and partitions, for monolithic thermal insulation walls, floors, mansards and roofs. And also, polystyrene concrete can use in prefabricated panels of any dimension for commercial and industrial using, decorative ornaments for enhance the architectural and artistic expressiveness of buildings and structures and in other areas of construction. The main advantages of polystyrene concrete are:

1. Simplicity of production, for the production of polystyrene concrete, portlancement, slag, water, as well as granules of expanded polystyrene.
2. Reduced costs for heating buildings due to lower thermal conductivity of polystyrene concrete compared to other building materials.
3. Large-sized blocks can easily put of laying in walls.
4. High technological construction - blocks from polystyrene concrete are easily sawed, nailed, bored, which leads to a reduction in labor costs.
5. Blocks have a variety of shapes, easily mounted, increasing the speed of the construction of walls and partitions several times.
6. Light weight and as a consequence the possibility of construction without heavy lifting equipment, as well as reducing transportation costs.

7. Reducing the weight of structures, load on the foundation from the walls of buildings can be reduced to several times compared with brickwork.
8. Nice soundproofing.
9. Saving up to 70% mortar: high precision of block making
(± 1 - 1.5 mm), allows you to refuse from plastering the surface of walls,
limited just puttying and color push.

It is also necessary,that the socio-ecological effectiveness. Granules of polystyrene concrete can be obtained from industrial manufacture by crushing wastes of expanded polystyrene plates and packing foam products, which in turn keeps the environment from garbage and packaging materials.
The main physical and mechanical properties of well known polystyrene concrete are given in Table 1

Table 1. Basic physical and mechanical characteristics of polystyrene concrete

№	Name of parameter	Parameters of mains
1	Durabilityfor medium density, D, кг/м^3	150 - 600
2	Compressive strength, R, MPa	0,5 - 2,5
3	Coefficient of thermal conductivity, λ, W/м×°C	0,055 - 0,145
4	Durability for frost resistance, F, cycles	25 - 100
5	Sorptionhumidity, %	4 - 6
6	Flammabilitygroup, G	G 1

Analysis of literature indormation in this field of research has shown that, due to low portlandcement activity, it is not possible to produce polystyrene concrete with a density below 500 kg / m^3 with enough strength, since the well-known studies were carried out on portlandcement grade 400.
According for the fact that alkali-activated (alkaline) cements have increased activity, it is possible to assume the possibility of obtaining polystyrene concretes with a lower density [1, 2]. Therefore, the development of polystyrene concrete based on alkaline cements is actual.

The purpose of this work is the development of polystyrene concrete with a density of 300 ... 600 kg / m^3 on base alkaline and portlandcement.

Alkaline cements consist mainly of aluminosilicate and alkaline components. As a raw material for carrying out studies based on alkaline cement, the electrothermophosphor slag (here is ETPh slag) of the Zhambyl phosphate factory

(Kazakhstan) containing the masses were used. %: SiO_2 -41.24, Al_2O_3 -2.72, Fe_2O_3 -0.45, CaO-44.87, MgO-5.00, SO_3-0.83 with basicity modulus of 1,13 and activity of 0,07.

In studies, a high modulus industrial sodium liquid glass (GOST 13078-81) with a silicate module 3 and a density of 1300 kg / m^3 was used as an alkaline component. The activity of alkaline cements based on slag and liquid glass was 59 MPa.

Expanded polystyrene pellets were used by JV "SAMROSXOLOD" (Uzbekistan) with a preferred diameter of pellets 4.5 and 2.5 mm and density of 12 and 21 kg / m^3, respectively.

For comparative tests, the portland cement of grade 500 JSC "Qizilqumcement" (Uzbekistan) of the type PTS500D0 was used as an astringent.

The Table2 shows the compositions and results of studies on the determination of the density and ultimate strength of polystyrene concretes based on Portland cement and alkaline cement. In these consists, the amount of expanded polystyrene granules is assumed to be 1 m^3.

Table 2. Density and strength of polystyrene concrete.

№	Consumption of components, kg per 1m^3				Density, kg/m^3	Compressive strength on the 28th day of hardening, MPa
	ETPh slag	Portland-cement	Water – and liquid glass mixture	Water		
1	-	300	-	200	340	0,91
2	300	30	180	-	Fasthardening	
3	300	-	180	-	335	1,15
4	500	-	200	-	540	2,12
5	150	150	-	180	330	0,25
6	350	-	170	-	390	1,55
7	-	380	-	155	420	1,45
8	400	-	180	-	440	1,75

The analysis of the obtained results testifies to the possibility of obtaining polystyrene concrete of low density, on the basis of portlandcement and on the basis of alkaline cement. It was found that with the same density, the strength of

polystyrene concretes on alkaline cement is higher than on Portland cement. As a result, with increasing density, the strength of concrete increases.
The obtained results of the research cause further research of such materials, study of their thermophysical properties and durability.

List of used literature:

[1] Krivenko, P.V.; Runova, R.F.; Sanitskiy, M.A.; Rudenko, I.I. Alkaline cements. – Kiev: Publishing House «Osnova», 2015.

[2] Sultanov, A.A.; Axmedov, S.I.; Azimov, A. Special alkaline activated cements. 18. International Baustofftagung (ibausil), Weimar 2012, Tagungsbericht, Band 2, p. 1200-1205.

Authors:

Candidate of Science (Technical), docent
Amindjan Sultanov E-mail: sultanovaminaka@mail.ru
Samarkand State architectural and
civil-Engineering
Institute
Lolazor 70
140147 Uzbekistan
Samarkand sity

Master degree students
Bakhodur Soliev E-mail: hellboy-34@mail.ru
Samarkand
State architectural and
civil-Engineering
Institute

Doctor of Sci.Tech.Prof
Abdukabil Tulaganov E-mail:abdukabiltulaganov@gmail.com
Bukhara State University

Head of the construction laboratory
Rafida Karimova E-mail: rafida.karimova@ent-en.com
Company «Enter Engineering –Tashkent»

Sasnauskas, V., Augonis, A., Pakalnis, D., Ivanauskas, E., Sukaityte, G., Mockiene, J., Povilaitis, D.

Ship repair metal waste influence on the properties of foam concrete

1. Introduction

Hazardous metal waste is generated in ship building and repair technological process. This environmentally hazardous waste contains metal processing and anticorrosion coating dust. Almost 120 thousand tons of this waste is generated per year and stored on the territory of shipbuilding yard. The present paper analyses the utilization of environmentally hazardous waste from shipbuilding process in foam concrete product manufacturing technology [1].

The utilization of industrial metal waste in cement matrix has been analysed in research papers [2-5]. Cement is the most adaptable binder currently available for the immobilisation of heavy metals and co-precipitation of heavy metals with calcium as hydroxides. These compounds were identified as crystalline phases in heavy metal doping C_3S suspensions and amorphous phases in heavy metal doping C_3S pastes. The study [3] revealed that the presence of heavy metal facilitated the formation of calcium carbonate during C_3S hydration process in the presence of carbon dioxide.

Foamed concrete is an economical, environmentally friendly, lightweight structural material that provides thermal and acoustic insulation as well as fire and termite resistance. It is commonly manufactured by two different methods. Method A consists of mixing a pre-formed foam (surfactant) or mix-foaming agents into the cement and water slurry. As the concrete hardens, the bubbles disintegrate, leaving air voids of similar sizes. Method B, known as autoclaved aerated concrete (AAC), consists of a mix of lime, sand (or fly ash),cement, water, and an expansion agent (aluminum powder) that is poured into a mold [6].

Foam concrete is a very fluid, lightweight cellular concrete fill material, produced by blending a cement paste (the slurry or mortar), with a separately manufactured, preformed foam. The density of foam concrete is determined by the ratio of foam to slurry and densities range typically between 300 and 1600 kg/m3 . Sand, pulverized fuel ash (PFA), quarry dust or limestone dust may be used to further enhance the properties of foam concrete [7].

With the rapid development of urbanization, the construction market develops fast. Due to the natural resources isn't renewable, people began to add admixture into the foam concrete for achieving the purpose of saving resources. The results show that the best effect on the foam concrete is construction waste powder according to the density and strength performance. [8].

The influence on the performance of foam concrete made by replacing cement with some industrial waste residues. The result shows that the 7d and 28d compressive strength of foam concrete increases firstly and then decreases with the increasing amount of industrial waste residue. The proper added range is 10%–20% for steel slag, blast furnace slag and coal ash, but, 8% for desulfurized fly ash. With the proper adding ratio, the compressive strength of foam concrete always increased comparing with the pure cement foam concrete. When adding 48% of the compound industrial

waste residues, the 28d compressive strength of the foam concrete reached the 2.9 MPa which could match the pure cement foam concrete. The results indicates that there is a synergistic effect among the compound industrial waste residue, and this effect is benefit to improving the compressive strength of foam concrete. [9].

The strength development and durability of concretes with silica fume and blast furnace slag are reported to be critically dependent on the extent of curing and curing conditions. As a result, the mineral admixtures improved the compressive strength, the ultrasonic pulse velocity, capillarity coefficient and appearing porosity [10].

The aim of this work is to investigate the influence of environmentally hazardous industrial waste on foam concrete technology.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

The commercial Portland cement CEM II/ A-LL 42.5R and quartz sand (fraction 0.8-1.25 mm, bulk density 1460 kg/m^3, mineralogical composition SiO2 >98,5 %, Fe2O3 <0,05 %, Al2O3 <0,60 %) was used in this study. Also to produce foam concrete was used Sika Schaumbildner SB 2 (foam concentrator) and Sika Stabilisierer ST 3 (foam stabilizer). The description of the waste used is given below.

Metal sheets and profiles used in shipbuilding and repair yard UAB Vakarų metalgama are cleaned by means of shot blasting. This metal cleaning technological process generates industrial metal waste (bulk density 2669 kg/m^3). The specific surface are and chemical composition of waste were investigated. Their photos and optical microscopy images are presented in Fig. 1: particles of waste are sharp-edged.

Fig.1 Photos and optical microscope photos (10-fold increased) of waste.

The structure of the tested waste specimens was studied by optical microscope Zeiss Axio Imager.Z2m. The pictures were taken with magnification of 10 times

Elemental composition of the studied waste measured by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is presented in Table 1.

Table 1. Elemental composition of waste, %

No	Fe	Mn	Si	Zn	Ca	P	Gd	Al	Cr	Eu	Cu	Ni	Nb	V	S
1	97.74	1.26	0.33	0.02	0.10	0.16	0.11	0.03	0.07	0.07	0.05	0.03	0.03	-	-

Quantitative measurements of elements in the waste were done by means of X-ray fluorescence spectrometer TIGER S 8.

The prevailing percentage of mass in tested waste is made of iron and iron compounds. In addition to iron there is 1.26% of manganese. The contents of remaining elements are below 1%.

Fig.2 X-ray diffraction patterns of investigated waste. Notes: A – iron Fe; B - iron oxide FeO; C - hematite Fe_2O_3; D - magnetite Fe_3O_4

X-ray diffraction analysis (Fig.2) revealed that iron and iron oxides prevail in tested waste. The mean diameter of Waste 1 is 108.92 μm (Fig.3). Particle distribution by diameter is enough uniform.

The X-ray powder diffraction data was collected by a DRON-6 X-ray diffractometer with Bragg-Brentano geometry using Ni-filtered Cu Kα radiation and graphite monochromator, operating with the voltage of 30 kV and emission current of 20 mA. The step-scan covered the angular range of 2°-70° in steps of 2 = 0.02°.

The particle size distribution of industrial waste was determined with a laser granuliometric „Cilas 1090LD“.

Fig.3 Particle size distribution of waste.

2.2. Experimental Process

All the specimens were prepared in laboratory using hand professional mixer and bath (12 liters of volume). The mixing sequences described as below.

1. Add to the mixing bath all components (Portland cement, sand, waste) and half water. Mixing 100 seconds.
2. The remaining water is mixing in other bath with added foam concentrator for 30 seconds (while foam is created).
3. Foam is poured into the mixing bath and the entire mixture is stirred for 90 seconds.
4. The ST3 stabilizer is added to the final mix and the mixture is stirred for another 20 seconds.

Foam lightweight concrete specimens were made of dimensions 100×100×100 mm. The samples were compressed according to the requirements of LST EN 12390-3 standard (only the loading rate was changed to 800 N/s.). Density and compressive strengths of the specimens were measured after 28 days of curing air (curing environment: 80% relative humidity and 21 ^{0}C temperature). In this research work some other foam concrete specimens was cured in water to compare influence of curing environment to the results.

An automated and computerized ToniTechnik 2020 press was used to evaluate the compression strength of hardened foam concrete specimens.

To determine the water absorption, the specimens were immersed full in a bath of water and left for 7 days. The specimens were removed from the water and weighed. After the specimens were dried completely and weighted.

Foam concrete water absorption *w* by percentage has been calculated according to the formula (1):

$$w = \frac{m_w - m_d}{m_d} [\%] \quad (1)$$

where m_w - wet specimen mass, kg;
m_d - dry specimen mass, kg;

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

Foam concrete compositions were designed without coarse aggregates. In order to determine the optimal content of waste to be added to concrete, part of sand in concrete was replaced by waste so that a bigger amount of waste could be utilized, i.e. concrete specimens were made with 6.25%, 12.5% or 25% of sand replaced by waste.

In all cases part of the sand was replaced by waste not by volume but by mass. As heavy metal particles prevail in the waste (bulk density higher 1.82 time to compare with sand), in order to have the same volume of produced foam concrete, a larger amount of the mixture was mixed. All other ratios of components in foam concrete, i.e. Portland cement and water ratio, was the same in all compositions. 5 different compositions of foam concrete were produced: two control compositions without waste (one of them without adding foam stabilizer) and other compositions with 6.25, 12.5 and 25 % of waste instead of sand. All compositions of 1 m^3 of tested foam concrete are presented in Table 2.

Table 2. Compositions of 1 m^3 of lightweight foam concrete containing waste

Component	**Names of compositions and amount of materials, kg**				
	0*	0 +ST3	6.25	12.5	25
Portlandcement CEM II/ A-LL 42.5R	400	400	400	400	400
Water	250	250	250	250	250
Quartz sand fr. 0.8/1.25	200	200	187.5	175	150
Waste	-	-	12.5	25	50
Sika Schaumbildner SB 2	2	2	2	2	2
Sika Stabilisierer ST 3	-	2.4	2.4	2.4	2.4

Note: * „0“ means, that this composition was made without adding foam stabilizer.

The density of the foam concrete with waste after curing in different conditions is presented in Fig 4. The density of the reference foam concrete composition “0” is a little bit higher to compare with composition “0+ST3”. This is due to the fact that, after using the stabilizer ST3, the mix of foam concrete retains a stable structure with pores and does not lose its volume, as a result, its density remains lower. Since the mixture without the stabilizer falls and its density increases.

Fig.4. The influence of waste amount on foam concrete density after 7 and 28 days hydration in the air and water

The tests revealed that higher content of waste used instead of sand significantly increased the density of foam concrete compared to control composition. In specimens with waste “25” the density of concrete increased till 32 percentage (from 701 kg/m^3 to 930 kg/m^3), but in specimens with waste “6.25” the density does not increased (Fig.4). Therefore, a small amount of waste can be recycled without increasing the density of foam concrete. Curing conditions in wet air and water had no significant effect on the density of foam concrete.

Fig. 5 Influence of waste amount on compressive strength of foam concrete after 7 and 28 days curing in air.

The compressive strength of the specimens was tested after 7 and 28 days of curing in the air. The tests revealed that the added waste increased the compressive

strength after 28 days curing from 30 % to 75 % in specimens with composition “6.25” and “25” respectively (Fig. 5). Presumably, the particles of waste bind well with concrete matrix.

A similar positive effect of using waste exist also on compressive strength after 7 days hardening. The use of waste does not have negative affect on the early compressive strength of foam concrete. The tested waste also increased the compressive strength from 18 % to 62 %, especially in specimens with higher content of waste after 7 days curing (Fig. 4). Even a small content of waste (6.25 %) significantly increases the strength of concrete.

The compressive strength of the foam concrete with waste after curing in water is presented in Fig 6.

Fig. 6 Influence of waste amount on compressive strength of foam concrete after 28 days curing in water

As shown in Figures 5 and 6, the compressive strength of the foam concrete was similar hardening in the air and water.

Fig.7. Influence of waste amount on water absorption of foam concrete after 28 days curing in water

In order to determine the influence of investigated waste in water absorption of foam concrete, the specimens after 28 curing in air were kept in water for 7 days. After their mass was measured, then the samples were dried at a temperature of 40 ° C in a ventilated oven. In case of this, the water absorption calculated according to formula 1 is shown in Figure 7. The results have shown that the use of waste significantly reduces the water absorption of foam concrete – about 1.6 times (independently much or little waste were used).

4. Conclusions

After testing the physical and mechanical properties of foam concrete we may state that metal waste can be used in foam concrete manufacturing but foam concrete products must be insulated from water to avoid leaching:

1. The tested waste predominantly contained iron and iron compounds (>95%), while the content of other heavy metals did not exceed 1% by mass, except for 1.26% of manganese. The average diameter of waste particles is 108.9 µm.
2. With higher content of waste from 6.25 to 12.5% and 25% instead sand in foam concrete under the test conditions the density of specimens increased 2%, 20% and 32%, respectively. Accordingly, the compressive strength increased 30%, 67% and 70% with the use of the same amount of waste.
3. The use of waste significantly reduces the water absorption of foam concrete – about 1.6 times (from 42.4% to 25.9% independently much or little waste were used).
4. After using the stabilizer ST3, the mix of foam concrete retains a stable structure with pores and does not lose its volume, as a result, its density remains lower. Since the mixture without the stabilizer falls and its density increases.
5. Ship repair metal waste residues in insulated foam concrete and do not have contact with water, therefore heavy metals do not dissolve and do not pass into the sea, groundwater and into the soil itself.

References

1. Sasnauskas, V., Augonis, A., Vaičiukynienė, D., Ivanauskas E., Grinys A. (2015) The using of aggressive waste, generated from the marine repair production, to the concrete technology. *15th International Waste Management and Landfill Symposium, At S. Margherita di Pula, Ital.*
2. Giergiczny, Z., & Król, A. (2008). Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites. *Journal of Hazardous Materials*, *160*(2), 247-255.
3. Malviya, R., & Chaudhary, R. (2006). Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: a review. *Journal of Hazardous Materials*, *137*(1), 267-276.
4. Chen, Q. Y., Hills, C. D., Tyrer, M., Slipper, I., Shen, H. G., & Brough, A. (2007). Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals. *Journal of hazardous materials*, *147*(3), 817-825.
5. Tashiro, C., Takahashi, H., Kanaya, M., Hirakida, I., & Yoshida, R. (1977). Hardening property of cement mortar adding heavy metal compound and solubility of heavy metal from hardened mortar. *Cement and Concrete Research*, *7*(3), 283-290.
6. Chen, B., Zhen, W., & Ning. L. (2012). Experimental Research on Properties of High-Strength Foamed Concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 24(1), 113-118.
7. Jalal, M., Tanveer, A., Jagdeesh, K. and Furqan, A. (2017) Foam Concrete. *International Journal of Civil Engineering Research*, 8(1), 1-14.
8. Xin, Q. (2016). Research Status of Foamed Concrete. *International Journal of Multidisciplinary Research and Development*, 3(4), 328-330.
9. Saynbaatar, Qiqige, Gangping, M., Jianhua, F., Jinghua, W. (2015). Research on Foam Concrete Features by Replacing Cement with Industrial Waste Residues. *6th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing*, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society, 469-476.
10. Shuguang, H., Yongjia, H., Linnu, L., & Qingjun, D. (2006). Effect of fine steel slag powder on the early hydration process of Portland cement. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, *21*(1), 147-149.

Kamilov, Kh.

Der Einfluss der Füllstoffe auf die Eigenschaften des porösen Betons

Einführung

Die existierenden Erfahrungen auf dem Gebiet der Schaffung von Porenbetonen, insbesondere von Schaumbetonen auf Basis des Portlandzements können als technische Empfehlungen dienen. Man kann sich mit der Abstimmung der entsprechenden Umweltbedingungen (in erster Linie der Temperatur) beschränken [1,2]. Das kann für übliche Betone relativ begründet sein. Für die Schaummehrstoffgemische auf Basis der ungebrannten Alkalibindemittel und der landwirtschaftlichen Abfälle ist es nötig, die entsprechenden Korrekturen, die für diese Betonart charakteristisch sind, u. z. die Sicherung der gleichmäßigen Temperatur-und Feuchtebedingungen während des Ausreifens, weil der organische Zuschlagstoff unter Temperatur der Wärmebehandlung von über 40^0C die wasserlöslichen Stoffe, die auf die Bindemittelhärtung negativ einwirken, auszuscheiden beginnt [3]. In diesem Zusammenhang ist die Erzeugnishärtung ein wichtiger technologischer Arbeitsgang, deshalb die Untersuchung der Härtungsprozesse und die Auswahl der optimalen Verfahren der Härtungsbeschleunigung haben eine große praktische Bedeutung.

Rohstoffe und Untersuchungsmethoden

Bei den Untersuchungen wurden die Eibischschäbe, Reisschalen, Baumwollstengel und Holzspäne als organischer Zuschlagstoff verwendet.

Die Eibischschäbe ist der Abfall der Bearbeitung der Eibischstengel. In die Halden wird die zerkleinerte Eibischschäbe geliefert (Abb.1, a). Im Prozess der Holzbetonherstellung sind die Zerkleinerung und Voranfeuchtung der Schäbe unter Anwendung der chemischen Zusätze ausgeschlossen. Die Naturfeuchtigkeit der Eibischschäbe betrug 15%.

Die Reisschalen sind die Abfälle der Reisverarbeitungsindustrie. Sie stellen die ellipsenähnlichen 6.8mm langen, 3-4mm breiten und 0,3-0,5mm dicken Schuppen von hellgelben oder gelben Farbe vor (Abb.1, c). Die Hauptbestandteile der Reisschalen sind die Zellulose, Polysacharide und Hexosane.

a) b) c)

Abb.1 Die organische Zuschlagstoffen

Als Bindemittel wurde ein ungebranntes Alkalibindemittel verwendet, der aus dem Elektrothermophosphor Schlacke und der wässrigen Lösung des Natriumsilikats bestand.

Tabelle1. Die Fraktionszusammensetzung der pflanzlichen Abfälle

№	Organischer Zuschlagstoff	Rückstandart	Siebrückstände, %				Boden
			Siebmachengröße, mm				
			20	10	5	2,5	
1	Reisschalen	telw.	0	10	9	67	22
		vollst.	0	10	19	86	
2	Eibischschäbe	teilw.	3	9	54	25	9
		vollst.	3	12	66	91	
4	Baumwollstengel	teilw.	16	3,8	48,1	23,9	8
		vollst.	16	19,8	67,9	91,8	

Ergebnisanalyse

Die Einwirkung der Härtungsbedingungen auf die Härtung des Schaummehrstoffgemisches auf Basis der ungebrannten Alkalibindemittel und der landwirtschaftlichen Abfälle wurde unter Naturbedingungen und bei der Wärmebehandlung unter Temperatur von 50^0C untersucht. Die Auswahl der Temperatur von 50^0C wurde damit begründet, dass das Schaummehrstoffgemisch auf Basis der ungebrannten Alkalibindemittel und der landwirtschaftlichen Abfälle (d.h. das fertige Gemisch) ist ein Wärmedämmstoff, der sich bei der Wärmebehandlung durch sehr langsames Wärmedurchdringen in die inneren Schichten kennzeichnet. Die höhere Temperatur der Wärmebehandlung führt zur rapiden Entwässerung der Außenschichten des Gemisches, was zur Bildung der Schrumpfrisse führt.

Die Zusammensetzungen der untersuchten Schaummehrstoffgemische auf Basis der ungebrannten Alkalibindemittel und der landwirtschaftlichen Abfälle sind in der Tabelle 2 angeführt.

Die Untersuchungsergebnisse zeugen davon, dass die Restfeuchtigkeit der untersuchten Gemische von den Härtebedingungen abhängig ist. So hatte das Schaummehrstoffgemisch, das als Zuschlagstoff die Reisschalen enthielt und unter Naturbedingungen hart wurde, die Restfeuchtigkeit von 4% bis 18% je nach der Durchschnittsdichte (Abb.2).

Für die Prüfkörper, die die zerkleinerten Baumwollstengel enthielten, betrug die Restfeuchtigkeit von 5,5% bis 22,5% (Abb. 3). Für die Prüfkörper, die die Eibischschäbe enthielten, betrug die Restfeuchtigkeit von 2% bis 27% (Abb.5). Es sei betont, dass je niedriger die Durchschnittsdichte der untersuchten Gemische, desto höher ihre Feuchtigkeit in natürlichem Zustand ist. Die Ergebnisse der Untersuchungen der Festigkeit der Schaummehrstoffgemische zeugen davon, dass die Festigkeitswerte nicht nur von der Durchschnittsdichte der untersuchten Gemische (Abb.4 und 6), sondern auch von der Art des verwendeten organischen Zuschlagstoffes und von den Härtungsbedingungen abhängig sind (Abb. 3, 5, 7).

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Schaummehrstoffgemisches auf Basis der ungebrannten Alkalibinder und Reisschalen zeugen davon, dass die Prüfkörper, die nach der Wärmebehandlung unter natürlichen Bedingungen hart wurden, die Festigkeit von 0,04 bis 2,6MPa bei der Dichte von 300 bis 800 kg/m^3 entsprechend haben

Im Vergleich zu Prüfmuster, zu den die Reisschalen als organischer Zuschlagstoff zugegeben wurden, ist die Druckfestigkeit der Schaummehrstoffgemische, die die ungebrannten Alkalibinder und die Baumwollstengel enthalten, niedriger.

Tab.2: Die Haupteigenschaften des Porenzuschlagstoffs

<table>
<tr><th rowspan="3">№</th><th colspan="5">Komponentenverbrauch, pro m^3</th></tr>
<tr><th rowspan="2">Schlackensand des Elektro-thermophosphor-Schmelzens</th><th colspan="2">organischer Zuschlagstoff</th><th rowspan="2">Alkali-komponenten l</th><th rowspan="2">Wasser für Schaum-vorbereitung</th></tr>
<tr><th>Art</th><th>Verbrauch, kg</th></tr>
<tr><td>1</td><td rowspan="4">350</td><td rowspan="7">Reisschalen</td><td rowspan="2">64</td><td rowspan="4">175</td><td>40</td></tr>
<tr><td>2</td><td rowspan="3">40</td></tr>
<tr><td>3</td><td>96</td></tr>
<tr><td>4</td><td>128</td></tr>
<tr><td>5</td><td>300</td><td>96</td><td>150</td><td rowspan="3">60</td></tr>
<tr><td>6</td><td>200</td><td>128</td><td>100</td></tr>
<tr><td>7</td><td>250</td><td>112</td><td>125</td></tr>
<tr><td>8</td><td rowspan="3">350</td><td rowspan="6">Eibischschäbe</td><td>90</td><td rowspan="3">175</td><td rowspan="3">40</td></tr>
<tr><td>9</td><td>72</td></tr>
<tr><td>10</td><td>90</td></tr>
<tr><td>11</td><td>300</td><td>72</td><td>150</td><td rowspan="3">60</td></tr>
<tr><td>12</td><td>200</td><td rowspan="2">90</td><td>100</td></tr>
<tr><td>13</td><td>250</td><td>125</td></tr>
<tr><td>14</td><td>300</td><td rowspan="6">Baumwollstengel</td><td>80</td><td>150</td><td rowspan="3">40</td></tr>
<tr><td>15</td><td rowspan="2">350</td><td>60</td><td rowspan="2">175</td></tr>
<tr><td>16</td><td>100</td></tr>
<tr><td>17</td><td>300</td><td>80</td><td>150</td><td rowspan="3">60</td></tr>
<tr><td>18</td><td>200</td><td rowspan="2">100</td><td>100</td></tr>
<tr><td>19</td><td>250</td><td>125</td></tr>
</table>

Dieser Unterschied kann man damit erklären, dass sich die Reisschalen gleichmäßig in ganzem Volumen des Prüfmusters verteilen. Im Vergleich zu Fraktionen der Reisschalen sind die Fraktionen der anderen organischen Zuschlagstoffe sind größer, deshalb verteilen sie sich ungleichmäßig. Das führt zur Festigkeitsabnahme. Außerdem ist die Wasseraufnahmefähigkeit der organischen Zuschlagstoffe, die auf die Festigkeit und Feuchtigkeit der Prüfkörper einwirkt, auch unterschiedlich. Demzufolge verringert sich die Festigkeit des Steines des ungebrannten Alkalibinders je nach der Erhöhung der Prüfkörperfeuchtigkeit.

Die Festigkeit der während der Untersuchungen hergestellten Schaummehrstoffgemische auf Basis der ungebrannten Alkalibindemittel und der zellulosehaltigen landwirtschaftlichen Abfälle beträgt von 0,04 bis 2,6MPA.

Für die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe ist ihre Festigkeit, d.h. die Druckfestigkeitsgrenze bestimmend. Bei den Untersuchungen ist es festgestellt, dass diese Kennziffern in großem Intervall je nach dem Volumen und Beschaffenheit der Porosität sowie je nach den verwendeten organischen Zuschlagstoffen schwankten.

Abb.2 Die Dichte des Schaummehrstoffgemisches auf Basis der ungebrannten Alkalibindemittel und Reisschalen je nach der Härtungsbedingungen; 1- vor der Wärmebehandlung 2-nach der Wärmebehandlung

Abb.3 Die Festigkeit des Schaummehrstoffgemisches auf Basis der ungebrannten Alkalibindemittel und Reisschalen je nach der Härtungsbedingungen; 1- vor der Wärmebehandlung 2-nach der Wärmebehandlung

Abb.4 Die Dichte des Schaummehrstoffgemisches auf Basis der ungebrannten Alkalibindemittel und Eibischschäbe je nach der Härtungsbedingungen; 1- vor der Wärmebehandlung 2-nach der Wärmebehandlung

Abb.5 Die Festigkeit des Schaummehrstoffgemisches auf Basis der ungebrannten Alkalibindemittel und der Eibischschäbe je nach der Wärmebehandlung; 1- vor der Wärmebehandlung 2-nach der Wärmebehandlung

Abb.6 Die Dichte des Schaummehrstoffgemisches auf Basis der ungebrannten Alkalibindemittel und der zerkleinerten Bauwollstengel je nach der Härtungsbedingungen; 1- vor der Wärmebehandlung 2-nach der Wärmebehandlung

Abb.7 Die Festigkeit des Schaummehrstoffgemisches auf Basis der ungebrannten Alkalibindemittel und der zerkleinerten Bauwollstengel je nach der Härtungsbedingungen; 1- vor der Wärmebehandlung 2-nach der Wärmebehandlung

Während der durchgeführten Untersuchungen ist es festgestellt, dass sich die Festigkeit der Prüfkörper aus dem Schaummehrstoffgemische auf Basis der ungebrannten Alkalibindemittel und der landwirtschaftlichen Abfälle im Laufe der Zeit erhöht.

Abb.8 Die Änderung der Festigkeit von Prüfkörpern aus den Schaummehrstoffgemischen auf Basis der ungebrannten Alkalibindemittel und der landwirtschaftlichen Abfälle nach der Wärmebehandlung (Tab. 1)

Abb.9 Die Änderung der Festigkeit von Prüfkörpern aus den Schaummehrstoffgemischen auf Basis der ungebrannten Alkalibindemittel und der landwirtschaftlichen Abfälle, die unter natürlichen Bedingungen hart wurden (Tab. 1)

Die wärmephysikalischen Eigenschaften der Zellenbetone sind nicht nur von der Stoffdichte und -porosität, sondern auch von ihrer Feuchtigkeit abhängig. In diesem Zusammenhang sind die Sorptionsfeuchtigkeit und Wasseraufnahmefähigkeit wichtige Eigenschaften, die die Porenbetone charakterisieren. Diese Eigenschaften der Porenbetone sind nicht nur von der Bindemittelart, sondern auch von der Beschaffenheit der existierenden Poren abhängig. Die Zusammensetzungen der untersuchten Prüfkörper sind in der Tabelle 2 angeführt.

Es ist bekannt, dass die Fähigkeit eines Stoffes, die Feuchtigkeit aus der Luft zu absorbieren, durch seine Sorptionsfähigkeit bestimmt wird. Laut Untersuchungsergebnissen hat der Prüfkörper, der als organischer Zuschlagstoff die Eibischschäbe enthält, die höchste Sorptionsfähigkeit (9,1%) bei gleicher relativer Umweltfeuchtigkeit. Unserer Meinung nach wird das dadurch bedingt, dass dieser Prüfkörper die große offene (46,52%) und kleine geschlossene (5,2%) Oberfläche hat

Tab.3: Die Zusammensetzungen der untersuchten Prüfkörper

№	Komponentenverbrauch pro 1m³ Holzbetons				
	Organischer Zuschlagstoff, kg		Schlackensand des Elektro-thermophosphor -Schmelzens, kg	Alkalibinder, l	Schaumbildner + Wasser, l
1	Reisschalen	96	500	250	1.5 + 60
2		128	350	210	
3		128	200	120	
4		144	400	240	
5	Zerkleinerte Baumwoll-stengel	90	300	150	
6		100	400	200	
7		100	200	100	
8	Eibischschäbe	63	400	200	
9		81	350	175	
10		90	200	100	

Tab.4: Die Einwirkung der relativen Umweltfeuchtigkeit auf die Sorptionsfähigkeit der Schaummehrstoffgemische auf Basis der ungebrannten Alkalibindemittel und der landwirtschaftlichen Abfälle

Relative Umweltfeuchtigkeit	Sorptionsfeuchtigkeit. %									
	Prüfkörper, №									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
33,5	4,04	3,51	5,32	1,88	5,53	3,57	5,04	8,25	4,22	4,5
48	4,49	4,63	6,33	4,8	5,97	4,95	5,72	8,78	5,32	4,9
75,5	4,87	5,3	7,32	5,3	6,21	5,8	6,03	9,1	7,74	6,31

Bei allen untersuchten relativen Umweltfeuchtigkeitsgraden haben die Prüfkörper des Porenholzbetone (№ 2 und № 4), die die Reisschalen enthalten, die niedrigste Sorptionsfeuchtigkeit. Die Sorptionsfähigkeit dieser Prüfkörper beträgt 5,3% bei relativer Luftfeuchtigkeit von 75,5%.

Bei der Untersuchung der Wasseraufnahmefähigkeit der geschaffenen Zusammensetzungen des Porenholzbetons ist es festgestellt, dass ihre Wasseraufnahmefähigkeit von 32,11% bis 139,87% je nach der Durchschnittsdichte beträgt. Bei den Untersuchungen ist es festgestellt, dass je niedriger die Durchschnittsdichte ist, desto höher die Wasseraufnahmefähigkeit ist.

Es ist bekannt, dass die Eigenschaften und Kennziffern der Baustoffe (darunter auch der Wärmedämmstoffe) in die funktionellen (spezifischen) und baubetrieblichen (gesamten) unterteilt werden. Die funktionellen Eigenschaften werden durch den Verwendungszweck der Baustoffe bestimmt. Für die Wärmedämmstoffe ist das die Wärmedämmfähigkeit (Wärmeleitfähigkeit) und die Grenztemperatur der Anwendung.

Zu wichtigsten wärmephysikalischen Eigenschaften gehören 3 Kennziffern des Wärmetransports: die Wärmeleitfähigkeit, Temperaturleitfähigkeit und spezifische Wärmeaufnahmefähigkeit. Ohne Kenntnisse von diesen Kennziffern ist es unmöglich, die Umzäunungskonstruktionen und den Wärmeschutz der Anlagen zu projektieren.

Die verschiedenen Werkstoffe haben verschiedene Fähigkeiten, gegen Abkühlung oder Erwärmung zu schützen (d.h. sie haben verschiedene Wärmeleitzahlen).

Die Wärmeleitfähigkeit ist die Fähigkeit eines Werkstoffs, die Wärme von seiner warmen Seite zur kalten Seite zu leiten oder zu übertragen.

Die wärmephysikalischen Eigenschaften der geschaffenen Gemische wurden mittels Gerät ИТС-1 bestimmt. Die Abbildung 10 zeigt einige Fragmente der Untersuchungsdurchführung.

Es ist bekannt, dass die Gase in ruhigem (d.h. in unbeweglichem) Zustand die geringsten Wärmeleitzahlen haben. Die Luft, die sich in den Poren des Schaummehrstoffgemisches befindet, kann man als ruhig zu betrachten. Die Werkstoffe, die viele Luftporen haben, kennzeichnen sich durch niedrige Wärmeleitfähigkeit und hohe Wärmedämmeigenschaften. Für die Wärmedämmstoffen beträgt der Anteil der Wärme, die dank der Luftwärmeleitfähigkeit übertragen wird, 65 - 90% der gesamten Wärmeübertragung [4].

Bei unveränderlicher Zusammensetzung der festen Phase ist die Wärmeleitfähigkeit der porösen Werkstoffe vom Porenvolumen sowie von der Strukturart und -beschaffenheit abhängig. Die Wärmeleitzahl ist zum gesamten Porenvolumen indirekt proportional. Sie verringert sich mit der Vergrößerung des Porenvolumens. Demzufolge ist die Porositätserhöhung ist eine der wirksamsten Möglichkeiten, die wärmephysikalischen Eigenschaften der Baustoffe zu verbessern.

Abb. 10 Die Prüfkörper zur Bestimmung der wärmephysikalischen Eigenschaften des Porenholzbetons und die Fragmente der Untersuchung der wärmephysikalischen Eigenschaften des Porenholzbetons

Tab.5: Die wärmephysikalischen Kennziffern den geschaffenen Zusammensetzungen des Porenholzbetons in trockenem Zustand.

№	Wärmeleitfähigkeit λ, W/m·K	Wärmewiderstand, R, m^2K/W	q, W/m^2
1	0,1514	0,1557	148,2
2	0,1059	0,2356	100,03
3	0,0767	0,2994	88,3
4	0,1447	0,1786	107,4
5	0,0634	0,3626	88,17
6	0,0949	0,2509	98,46
8	0,0,946	0,2401	95,46
9	0,0767	0,2924	93,16
10	0,0792	0,2966	93,76

Die Ergebnisse der Untersuchung der wärmephysikalischen Eigenschaften der Prüfkörper sind in der Tabelle 5 angeführt.

Im Vergleich zu Prüfkörpern in trockenem Zustand ist die Wärmeleitzahl der Prüfkörper, die die Naturfeuchtigkeit haben, um 2-13% höher.

Bei den Untersuchungen der geschaffenen Zusammensetzungen der Schaummehrstoffgemische auf Basis der ungebrannten Alkalibindemittel und der landwirtschaftlichen Abfälle ist es festgestellt, dass die Wärmeleitzahl dieser Gemische den Anforderungen der Normen entspricht.

Zusammenfassung

Während der durchgeführten Untersuchungen wurden die Schaummehrstoffgemische auf Basis der ungebrannten Alkalibindemittel und der landwirtschaftlichen Abfälle geschaffen, die bei der Dichte von 333 bis 800 kg/m^3 die Festigkeit von 0,04 bis 2,6MPa entsprechend haben.

Bei den Untersuchungen ist es festgestellt, dass sich die Festigkeit der der Prüfkörper aus den Schaummehrstoffgemischen auf Basis der ungebrannten Alkalibindemittel und der landwirtschaftlichen Abfälle im Laufe der Zeit erhöht.

Während der durchgeführten Untersuchungen wurden die Prüfkörper aus den Schaummehrstoffgemischen hergestellt, die je nach der Dichte die Wärmeleitfähigkeitszahl von 0,064 bis 0,15 W/m·K haben.

Literatur

[1] Леонович С.Н., Свиридов Д.В., Щукин Г.Л., Беланович А.Л., Карпушенков С.А., Савенко В.П. Компенсация усадки пенобетона/ Научно-производственный журнал Строительные материалы, март 2015 г. С. 3-7.

[2] Обливин А.Н., Сапожников И.В., Лопатников М.В. Влияние внешних факторов на длительную прочность композиционных материалов на древесных наполнителях. ЛЕСНОЙ ВЕСТНИК 1/2015. С. 12-20.

[3] Тулаганов А.А., КамиловХ.Х. Теплоизоляционный арболит. Монография. ч-I. – Ташкент. ТАСИ, 2011. - 151 с.

[4] http://www.ibeton.ru/pena-pb.php

Verfasser

Dr.-Ing. Kamilov Khabibilla

Taschkenter Hochschule für Architektur und Bauwesen
Nawoi Str.13. Taschkent. Usbekistan

kh.kamilov@mail.ru

N.H. Talipow, G.M. Dassanowa, A.A. Tulaganow, A.M. Reimow

Die Anwendung des porösen Füllstoffs bei der Produktion von Wärmedämmstoffen

Einführung

Die Mehrstoffgemische zur verschiedenen Verwendung, die aus einem Bindemittel, Zuschlagstoffs, Füllstoffs bestehen und unter Betriebsbedingungen sorgfältig produziert wurden, finden immer weitere Verwendung in der Bauindustrie der Republik Usbekistan. Zurzeit ist die Verwendung der Blähfüllstoffe bei der Produktion von wärmedämmenden Mehrstoffgemischen für Bauindustrie aussichtsreich. Es ist bekannt, dass die bautechnischen Eigenschaften von Wärmedämmstoffen und -erzeugnissen von der Art und Dichte des Füllstoffs abhängig sind. Zur Verringerung der Baustoffdichte und Verbesserung der wärmetechnischen Eigenschaften ist es notwendig, die Zusätze zur Rohstoffmischung zuzugeben. Diese Zusätze müssen ökologisch ungefährlich, erschwinglich, vereinbar mit den Grundstoffen sein und die physikalisch-mechanischen Eigenschaften von Baustoffen und Putzmörteln verbessern.

Rohstoffe und Untersuchungsdurchführung

Bei der Herstellung von den geschaffenen Wärmedämmstoffen wurde der Blähvermiculitvon Vorkommen „Tebenbulak“ der Republik Karakalpakistan (Teilchengröße: 1-3mm; Dichte. 100-200kg/m^3; Wärmeleitzahl bei der Temperatur von 25°C: 0,05-0,07W/m ·°C; bei der Temperatur von 400°C: 0,14-0,18W/m·°C; Wasseraufnahmefähigkeit: 72- 80%) als Blähfüllstoff verwendet. Als Modifizierungsmittel wurde der chemische Zusatz (Kalziumstearat) verwendet. Der Prozess der Hydrophobierung des Blähvermiculits wurde unter Temperatur von 75-80°C durchgeführt. Bei der Erwärmung der Mischung „Vermiculit + hydrophober Zusatz“ in einer Mischanlage verdampft das Kalziumstearat. Das führt zur Bildung der festen und gasförmigen Phasen. Bei der schnellen Abkühlung lagern sich die Kalziumstearatdämpfe auf der Oberfläche der Blähvermiculitkörner ab. Das trägt zur Erhöhung der Wasserabstoßfähigkeit des porösen Füllstoffs bei. Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften des geschaffenen Bindemittels wurden nach der Methodik untersucht [1-3]. Bei den Untersuchungen der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Wärmedämmstoffe wurden die würfelförmigen Prüfkörper 10 x 10x 10cm verwendet. Die wärmtechnischen Eigenschaften der Wärmedämmstoffe auf Basis des geschaffenen Bindemittels wurden nach GOST 51263-99 bestimmt.

Ergebnisse und Ergebnisanalyse

Während der durchgeführten Untersuchungen der physikalischen und wärmtechnischen Eigenschaften des Vermiculits ist es festgestellt, dass er wasserbeständig, brandsicher, leicht und ökologisch ungefährlich ist. Aus dem Vermiculit kann man die wasserbeständigen geformten Erzeugnisse von entsprechenden Abmessungen herstellen. Die Untersuchungen zeugen von guten Perspektiven der Verwendung des leichten Zuschlagstoffs bei der Produktion von wärmedämmenden Mehrstoffgemischen und –putzmörteln für Bauindustrie.

Bei der Schaffung von Wärmedämmstoffen auf Basis des modifizierten Vermiculits und Blähvermiculits wurden der chemische Zusatz (Kalziumstearat) als Modifizierungsmittel und Porenbildner verwendet. Der Prozess der Modifikation des Blähvermiculits verlief unter Temperatur von 75-80oC. Bei der Erwärmung der Mischung „Blähvermiculit + hydrophober Zusatz“ verdampft das Kalziumstearat. Bei der schnellen Kühlung lagern sich die Kalziumstearatdämpfe an der Oberfläche der Blähvermiculitkörner ab. Das trät zur Erhöhung der Wasserabstoßungsfähigkeit des porösen Füllstoffs bei. Es ist festgestellt, dass die Wasserabstoßungsfähigkeit des Blähvermiculits dem Kalziumstearatgehalt gemäß von 70% bis zu 45% abfällt.

Bei der Verwendung eines Porenbildners bei der Mörtelbereitung werden die Stearatdämpfean den Körnen der Mineralbindemittel adsorbiert und erhöhen die Festigkeit des hart gewordenen Gemisches. Dadurch kann man die hochfesten porösen wärmedämmenden Mehrstoffgemische für Bauindustrie herstellen.
Die geschaffenen wärmedämmenden Mehrstoffgemische auf Basis des Blähvermiculits und Porenbildners sind leicht, wärmebeständig, dampf-und luftdurchlässig, verringern den Wärmeaustausch mit der Umwelt und tragen zur Erhaltung des günstigen Mikroklimas in den Räumen bei. Die leichten porösen Erzeugnisse auf Basis der Mineralbindemittel kennzeichnen sich durch relativ niedrige Wärme-und Schalleitfähigkeit [3-4].
Aufgrund der durchgeführten Laboruntersuchungen wurden die Zusammensetzungen der wärmedämmenden Mehrstoffgemische und Putzmassen geschaffen, die den Blähvermiculit, Portlandzement, Kalk und spezielle chemische Zusätze enthalten.

Die wärmedämmenden Mehrstoffgemische und die trockenen Gemische für Putzmörtelbereitung wurden unter Laborbedingungen hergestellt. Die Dauer des Prozesses der Homogenisierung betrug 20min. Bei der Untersuchung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der geschaffenen wärmedämmenden Mehrstoffgemischen und –putzmörteln auf Basis des Portlandzements unter Verwendung des Blähvermiculits und der polymeren Zusätze ist es festgestellt, dass es möglich ist, beim Fassadenputzen nicht nur die Zementmörtel und Zement-Kalk-Mörtel, sondern auch die Kalkmörtel zu verwenden Dabei sind die Zementmörtel und Zement-Kalk-Mörtel dank ihrer erhöhten Porosität bevorzugt sind. Das entspricht den Anforderungen an die Wandbaustoffe hinsichtlich der Dampfdurchlässigkeit und den Wärmeschutz.

Bei den durchgeführten Laboruntersuchungen ist es festgestellt, dass die wärmedämmenden Mehrstofferzeugnisse und die Mörtel auf Basis des Zement-Kalk-Bindemittels und insbesondere Kalkbinders weiß oder hell sind. Die Untersuchungen der Haftung des Mörtels mit der vertikalen Oberfläche zeugen davon, dass die Festigkeit der Haftung des Mörtels mit der Ziegeloberfläche und mit der Oberfläche der Zementbetone 0,35MPa und 0,50MPa entsprechend beträgt. Unter diesem Gesichtspunkt kann man die Zement-Kalk-Märtel und Kalkmörtel auf Basis des Blähvermiculits, die die chemischen und polymerem Zusätze enthalten, für innere Putzarbeiten empfehlen. Als polymereZusätzewurden die polymeren Zusätze-Redispergierungssmittel verwendet. Die polymeren pulverförmigen Redispergierungsmittel sind die trockenen pulverförmigen organischen Polymere, die beim Dispergieren im Wasser fähig sind, die Wasserdispersionen zu bilden, die bei der Latexherstellung verwendet werden. Diese Produkte sind weitverbreitet und gehören zu Rezepturen der Mehrheit der Baumischungen für verschiedene Verwendung sowohl als Bestandteil der polymeren Mineralbinder als auch als selbständiges Bindemittel [3-4].

Die Haupteigenschaft der polymeren pulverförmigen Redispergierungsmittel ist ihre Fähigkeit, im Wasser schnell zu dispergieren und die Kolloidlösungen aus den kleinen polymeren Teilchen im Wasser zu bilden. Solches Dispergieren wird beim Anmachen des trockenen Gemisches mit Wasser im Laufe von kurzer Zeit (nicht mehr als 10min) beobachtet. Bei der Trocknung des Mörtelgemisches unter Naturbedingungen werden die dispergierten Teilchen als Härtungsergebnis zusammengeklebt und bilden eine polymere Vollschicht. Die Analyse von physikalisch-mechanischen Eigenschaften der geschaffenen Gemische wurde unter Verwendung der Mörtel auf Basis der verschiedenen Bindemittel (Zement, Zement-Kalk-Gemisch und Kalk) mit verschiedenen Verhältnissen des Blähvermikelits und modifizierten Vermikulitsunter Berücksichtigung der Durchschnittsdichte, Druckfestigkeit, Wasseraufnahmefähigkeit und Wärmeleitzahl durchgeführt.
Die Druckfestigkeit der hergestellten wärmedämmenden Mehrstoff-Putzmörtel unter Anwendung des leichten Füllstoffes und der polymeren pulverförmigen Redispergierungsmittel entspricht bei allen Bindemittelarten den Marken M25-50 (für Zement-Kalk-Mörtel) und M8 (für Kalkmörtel). Die hegestellten Erzeugnisse und Mörtel kennzeichnen sich durch durchschnittliche Wärmeleitzahl und Durchschnittsdichte. Die physikalischen Eigenschaften sind in der Tabelle angeführt.

Tabelle. Die physikalischen Eigenschaften der geschaffenen Mischungen für Produktion von Wärmedämmstoffen

Eigenschaft	**Kenngröße**		
Durchschnittsdichte, kg/m^3, nicht mehr als	330	375	410
Wärmeleitfähigkeit W/m · K, bei der Durchschnittstemperatur von 25 ±5°C,W/m · K, nicht mehr als	0,086	0,087	0,087
Druckfestigkeitsgrenze, MPa, nicht weniger als	0,15	0,16	0,16
Biegefestigkeitsgrenze, MPa, nicht weniger als	0,17	0,18	0,18

Zusammenfassung

Aus den durchgeführten Untersuchungen kann man die Schlussfolgerungen ziehen, dass die Wärmedämmfähigkeit der geschaffenen wärmedämmenden Mehrstoffgemische undPutzmörtel auf Basis des Blähvermiculits (Vorkommen „Teminbulak“) mit der Wärmedämmfähigkeit von herkömmlichen Wärmedämmstoffen vergleichbar ist.
Beachtenswert sind die relativ hohen Möglichkeiten geschaffenen Zement-Kalk-Mörtel und Kalkmörtel unter hinsichtlich der Ästhetik. Dank ihrer hellgrauen und weißen Farbe kann man die beliebige Farben und Farbtöne von Ausstattungsbaustoffen zu schaffen.
Die Ergebnisse von durchgeführten Laboruntersuchungen zeugen davon, dass die Verwendung des Blähvermiculits bei der Produktion von Wärmedämmstoffen und wärmedämmenden Putzmörteln gute Aussichten hat.

Literatur.

/1/. Попов К.П., Шмурнов И.К. Физико-механические испытания строительных материалов.- М.: Высшая школа, М. 189. – 240 с.

/2/. Талипов Н.Х. Теплоизоляционные сухие смеси на основе алюмосиликатных зольных микросфер. Ж. Архитектура строительство дизайн. 2013 № 2 -С .24-26.

/3/. TalipowN.H., Tulljaganow A.A., DossanowaG,M., IrismetowH.E., TalipowD.N. Die chemische modifikation des kalziumsulfat-halbhydrats und die produktion von wärmedämmstoffen.WeimarergipstagungWeimargypsumconference. 2015. P-1-54. -C.2 -715-719.

/4/. Талипов Н.Х., Джураева Н.Х., Талипов Д.Н., Равшанов З.А. Физико–химические исследования гипсополимерных материалов и регулирование их свойств. Ташкент, Ж. Композиционные материалы. 2015, №2 С.82-83

Nigmatulla Hamidowitsch Talipow,
Dr. rer. techn., Prof.,
Staatsbetrieb „Fan waTarakkijet“
der TaschGTU ,
MirsoGolib, 7a, 100 174 Taschkent

Gulsar Maulenbergowna Dossanowa,
Assistent der Staatuniversität
Karakalpakien,Abidowa 1,
230112Nukus

Abdukabul Abdunabijewitsch Tuljaganow,
Dr. rer. techn., Prof.,
Rektor der Staatsuniversität Buchara
Ikbol 11, Buchara

Ahmet Mamatkarimovwisch Reimow
Dr. rer. techn., Prof.,
Rektor der Staatsuniversität
Karakalpakien,Abidowa 1,
230112 Nukus

Taranenkova, V.

New heat-insulating foam concretes on the base of dolomite binder

Introduction

Foam concrete is an artificial stone material based on mineral binder and siliceous component with pores evenly distributed throughout the volume. The pore formation in the solution is carried out mechanically: binder paste is mixed with stable foam prepared separately. There are several technologies for the production of foam concrete. A foaming agent or prepared foam is added in the cement-sand mixture. After mixing the components the mixture is ready for forming the various building products: wall blocks, lintels, floor plates and so on.

Unlike porous aerated concrete, less energy-intensive non-autoclave technology is used for foam concrete obtaining. In addition to the simplicity of manufacturing, foam concrete has other positive qualities. For example, the necessary density of the material is easily achieved by changing the amount of foaming agent. As a result, products with a density from 200 kg/m^3 to 1200-1500 kg/m^3 (close to values of lightweight concrete) can be obtained.

Thus, foam concrete is a modern building material for energy-efficient monolithic frame construction. One is characterized with following useful properties: available raw materials; simple manufacturing technology; low energy intensity (given technology takes advantage over aerated concrete production because of one does not require considerable energy costs for autoclave treatment); possibility to adjust building and technical properties; environmental safety of production and using.

Nowadays foam concretes based on cement-sand mixes are mainly present on the Ukrainian market of heat-insulating materials. But in Europe and Asia a great attention is paid to development of technology for a new kind of heat-insulating materials – magnesia foam concrete. Such foam concrete consists of a caustic product of magnesite or dolomite burning, magnesium chloride solutions for addition to concrete mix, finely ground aggregates, as well as foaming agents, foam stabilizers and additives for regulation of concrete properties.

It should be noted that relatively low expenditures for firing (unlike lime and Portland cement production) are obvious merit of using magnesite and dolomite binders. However, magnesite deposits are unavailable in Ukraine. But dolomite – inexpensive and wide-spread mineral – can be used as an alternative magnesite. Total reserves of dolomite deposits in Ukraine are 670 millions tons [1]. It should be emphasized that Ukrainian Reserves Balance allows for dolomite deposits for metallurgy only, which are less 60 % of total Ukrainian dolomite reserves.

Magnesium chloride solution is used for mixing magnesia binders. In our opinion substitution of crystalline magnesium chloride by brine of natural mineral bischofite $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ will allow to reduce the concrete cost considerably. In Ukraine there are perspective resources of bischofite raw ore in Chernigov (deposit “Novopodolskoje”) and Poltava (deposit “Zaturinskoje”) regions [2].

Unfortunately, despite availability of great reserves of dolomite and bischofite as well as favorable production prospects the magnesia binders are not applied widely in Ukraine yet, and, as a consequence, mentioned above materials are not present on our market of building materials. This fact results from unavailability of domestic research developments in considered field.

Taking into consideration all mentioned above our study deals with the new compositions of foam concretes on the base of developed high-strength water-resistant dolomite binder. Besides, for the first time the possibility of using the finely ground limestone as an aggregate for dolomite foam concrete has been investigated.

Samples and Experimental Procedure

For obtaining caustic dolomite the natural dolomite of PLC "Dokuchaevski flux-dolomite integrated plant" (Dokuchaevsk, Ukraine) was used in our research. The plant mines largest in Europe dolomite deposit "Yelenovskoje". Chemical composition of dolomite being used (in wt. %): CaO – 34,40; MgO – 17,60; SiO_2 – 0,77; Al_2O_3 – 0,50; Fe_2O_3 – 0,29; ignition loss – 44,9-45,7.

For addition to caustic dolomite the natural brines of mineral bischofite of deposits "Novopodolskoje" (product of PLC "Mineral") and "Zaturinskoje" (by-product of gas production in Poltava region) were applied. Content of basic components in bischofites is (in wt. %): Novopodolski - $MgCl_2$ – no less than 24,0; $CaCl_2$ – no more than 0,5; NaCl – no more than 5,0; Zaturinski - $MgCl_2$ – 29,81; Na_2SO_4 – 1,51; $NaHCO_3$ – 0,02; NaCl – 0,83. Total mineralization is (in gram/liter): Novopodolski – no less than 320; Zaturinski – 415.

As admixture improving the water-resistance of dolomite binder the dehydrated and condensed superphosphate (PLC "Sumychimprom", Sumy, Ukraine) was used. It is known that under conditions of rehydration and hydrolysis process of condensed phosphates the products of their hydrolysis interacts with caustic dolomite forming water-insoluble compounds [3].

The following materials listed below were applied as aggregates for dolomite foam concretes:
1) Raw dolomite sand of size fraction $<$ 0,5 mm (deposit "Yelenovskoje"). Chemical composition of the dolomite is given above.

2) Foamed perlite sand (brand 200 according to bulk density) of size fraction 0,16-2,5 mm (PLC "Kalynovski plant BUDPERLITE", Kiev region, Ukraine). Chemical composition of the perlite is presented in Table 1.

Table 1:
Chemical composition of perlite

Chemical composition, wt. %					
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO+MgO	H_2O	Na_2O+K_2O
70-75	2,5-9	0,2-4	0,3-6	0,3-10	3-9

3) Yevpatorian limestone of size fraction < 0,315 mm. Chemical composition of the limestone is presented in Table 2.

Table 2:
Chemical composition of Yevpatorian limestone

Chemical composition, wt. %							
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Rest	Ignition loss
2,46	0,71	0,85	52,6	0,83	0,21	0,28	42,06

As a foaming agent the aqueous solution of SOFIR was used. SOFIR is a concentrated low-toxic liquid, biodegradable foaming agent being applied for obtaining the foam concretes of various brands. The consumption of one is equal to 0,9–1,2 liter per 1 m^3 of foam concrete obtaining. The characteristic of the foaming agent is given in Table 3. Carboxymethyl cellulose (CMC) was applied as a foam stabilizer.

Table 3:
Characteristic of the foaming agent

Index	Normative values
Density at 20 °C, kg/m^3	1000 –1200
Indicator of concentration of hydrogen ions (pH)	7,5 –10,0
Foam ratio: low, no more	20
Freezing temperature, °C	-3
Stability of foam, sec, no less	240
Pores are homogeneous, fine, with closed structure	

To obtain caustic binder the grinded natural dolomite was fired in an electric furnace at 700 °C for 2 h. On the base of caustic dolomite, brines of natural bischofite and thermal treated superphosphate the water-resistant dolomite binder has been obtained. Using water-resistant dolomite binder and various aggregates the samples-cubes (the dimensions of samples were 5×5×5 cm overall) were formed. Samples of foam concretes after 1 day of hardening in metal forms were taken out and after 28 days of air curing were examined in accordance with standard techniques [4].

Dolomite foam concretes with various aggregates

To study influence of the density of brines of natural bischofite on dolomite binder strength the samples based on the different brains were prepared. The results of

investigations are presented in Fig.1. From results of studies it is revealed that optimum brine density, which allows to obtain high-strength material, is 1,20 g/cm^3.

Novopodolski bischofite brine (density, g/cm^3): 1 - 1,20; 2 - 1,24;
Zaturinski bischofite brine (density, g/cm^3): 3 - 1,20; 4 - 1,24.

Figure 1:
Influence of density of different brines of natural mineral bischofite on the compressive strength of dolomite binder

Bischofite brines of different density were mixed with foaming agent SOFIR (5 wt. %). The results of investigations of brine density influence on foam stability are given in Table 4.

Table 4:
Influence of brine density on foam stability

Brine	Density, g/cm^3	Foam ratio	Foam stability for 60 min	
			Liquid outflow, %	Foam sedimentation, %
Novopodolski bischofite	1,20	5,9	23	10
	1,24	5,9	20	10
Zaturinski bischofite	1,20	4,4	11,4	9,1
	1,24	4,0	11,3	9,1

It is determined that an increase of magnesium chloride concentration in the solution leads to obtaining a foam of more dense structure with less liquid outflow. To form a stable fine-porous foam the magnesium chloride solution with a concentration of 1,20

g/cm^3 is optimal. Further increase of concentration almost does not influence the properties of foam.
The results of studies of influence of foaming agent and foam stabilizer content on foam properties are presented in Tables 5 and 6.

Table 5:
Influence of working solution composition on foam properties (Novopodolski bischofite)

$MgCl_2$, wt.pts.	SOFIR, wt.pts.	CMC, wt.pts.	Foam ratio	Foam stability for 60 min	
				Liquid outflow, %	Foam sedimentation, %
9	1	1	2,1	15	15
9	1	0,5	4,2	20	10
9	0,5	0,5	1,5	40	30

Table 6:
Influence of working solution composition on foam properties (Zaturinski bischofite)

$MgCl_2$, wt.pts.	SOFIR, wt.pts.	CMC, wt.pts.	Foam ratio	Foam stability for 60 min	
				Liquid outflow, %	Foam sedimentation, %
9	1	0	4,4	11,4	9,1
9	1	0,5	4,2	8,3	3,6
9	0,5	0,5	3,9	10,1	10,1

It is ascertained that foam of composition (wt. pts.) - $MgCl_2$ 9, SOFIR 1, CMC 0,5 – is optimal for dolomite foam concrete obtaining. Using caustic dolomite, bischofite brines, various aggregates and optimal foam solution a number of new compositions of dolomite foam concretes have been developed. The results of physical and mechanical tests of dolomite foam concretes are given in Table 7.

Table 7:
Physical and mechanical tests of dolomite foam concretes

№ Composition	Foam concrete compositions (caustic dolomite-aggregate ratio is equal 3:1)				Compressive strength after hardening, MPa		
	Caustic dolomite	Dolomite sand	Perlite sand	Yevpatorian limestone	7 days	14 days	28 days
1	+	+	–	–	1,5	3,2	5,4
2	+	–	+	–	1,0	2,7	4,2
3	+	–	–	+	1,7	3,3	5,5

According to standard techniques the water absorption, accessible porosity and average density of dolomite foam concretes samples were determined. The results of investigations are presented in Table 8. It is ascertained that foam concrete samples are characterized with (in depending on the kind of bischofite brine and aggregate):

porosity 67,6 – 73,0 %; water absorption 67,8 – 75,3 %; average density 0,95 – 1,0 g/cm^3. Thus, developed foam concretes are low-density, high-porous materials.

Table 8:
Investigation of water absorption, accessible porosity and average density of dolomite foam concretes samples

Sample	m_0 - dry sample mass, g	m_1 – mass of sample saturated by water, g	m_2 - mass of sample saturated by water, weighted in water g	Water absorption, % $W = \frac{(m_1 - m_0)}{m_0} 100\%$	Average density, g/cm^3 $\rho_m = \frac{(m_0 \times \rho_ж)}{(m_1 - m_2)}$	Accessible porosity, % $\Pi_0 = \frac{(m_1 - m_0)}{(m_1 - m_2)} 100\%$
1	74	124	50	67,8	1	67,6
2	73	128	51	75,3	0,948	71,4
3	72	126	52	75,0	0,973	73,0

It is revealed that foam concrete samples are characterized with a regular structure and have separated pores of the same size, which are distributed uniformly. Developed concretes can be classified as coarse-porous. Microstructure of dolomite foam concrete sample based on Zaturinski bischofite brine and Yevpatorian limestone aggregate is shown on Figure 2.

×64 magnification

Figure 2:
Microstructure of dolomite foam concrete sample based on Zaturinski bischofite brine and Yevpatorian limestone aggregate
Conclusions

As a result of our studies the new compositions of dolomite foam concretes on the base developed high-strength water-resistant dolomite binder have been obtained. For the first time the possibility of using the finely ground limestone as aggregate for dolomite foam concrete has been investigated. It is proved that the bischofite brines of various Ukrainian deposits can be applied for stable foam obtaining. Moreover, substitution of crystalline magnesium chloride by brine of natural mineral bischofite allows to reduce the concrete cost. Obtained foam concretes are characterized with (in depending on the kind of bischofite brine and aggregate): porosity 67,6 – 73,0 %; water absorption 67,8 – 75,3 %; average density 0,95 – 1,0 g/cm^3. Developed materials take advantage over aerated concrete production because of ones do not require considerable energy costs for autoclave treatment

Thus, the obtained new building materials in their properties correspond to non-autoclaved foam concretes and can be used as heat-insulating structural materials in modern civil engineering.

References

[1] *Review of dolomite market in CIS and prediction of its development under crisis conditions.* InfoMain Moscow, May 2009

[2] Taranenkova, V.V.; Shabanova, G.N.; Smal, A.L.; Kuzmenkov, E.D.: *Prospective of magnesium binder obtaining on the base of mineral reserves of Ukraine*, Proceedings of the International Scientific and Technical Conference " The Latest Achievements in the Field of Import Substitution in the Chemical Industry and Production of Building Materials", BGTU Minsk, 2012, Part 1, P. 31-34

[3] Taranenkova, V.: *Influence of inorganic admixtures on service properties of magnesium oxychloride cement*, 18. Internationale Baustofftagung (Ibausil), Weimar 2012, Tagungsbericht, Band 1, S. 831-838

[4] Butt, J. M.; Timashev, V. V.: *Practical Work on Chemical Technology of Binders*, Vyshaya shkola Moscow, 1973

Author:

Dr. Tech. Sc. Viktoriia Taranenkova taranenkova@ukr.net
National Technical University
"Kharkov Polytechnic Institute"
Kirpichova Str., 2
Kharkov 61002 Ukraine

Gawrisch,A., Sachartschenko,P. ,Iwastschenko,J.

Warenkundliche Vergleichsanalyse von Gipstrocken-gemischen auf dem Markt der Ukraine

1.Einleitung

Der Markt von Gipstrockengemischen in der Ukraine zeigt in den letzten 10 Jahren einen dynamischen Wandel. Die Anzahl der Markteilnehmer wächst, ihr Verhalten ändert sich entsprechend den Umständen, die die Marktentwicklung beeinflussen. Man beobachtet den Strukturwandel im Sortiment: die Produkte der Premiumklasse gehen zugunsten der preiswerteren Waren zurück. Die Importe schrumpfen wegen schwacher Währung (UAH) ein. Die vergleichende Analyse (Tests) mehreren auf dem Markt vertretenen Marken hat die stabile Qualität der meisten Produkte mit weniger Ausnahmen gezeigt. Bei der warenkundlichen Forschung des Konsumentenwertes in der vergleichenden Analyse der Konsumeigenschaften der Gipstrockengemische traten die rheologischen Eigenschaften sowie die Oberflächenqualitätenin den Vordergrund.

2. Versuchsdurführung

2.1. Analyse des Marktes von Gipstrockengemischen

Der Markt von Gipstrockengemischen entstand in der Ukraine aus Importen der modernen Baustoffe aus dem Westen und der Türkei in den 90-en Jahren vorigen Jahrhunderts. Anfang des 21. Jahrhunderts wurden mehrere heimische Werke zur Produktion von Gipstrockengemischen gebaut. Heute zählt man mindestens eine Dutzent Standorte. Das förderte die Entwicklung der ukrainischen Gipsbranche insgesamt: es wurden mehrere Gipsvorkommen erschlossen und neue Kapazitäten der Produktion von Stuckgips als Rohstoff für die Herstellung von hauptsächlich zwei innovativen Produkten auf dem ukrainischen Markt – Gipsbauplatten sowie Gips-trockengemischen geschaffen.

Die Produktion von Stuckgips und Gipsbaustoffen hängt hauptsächlich von makrowirtschaftlichen Faktoren ab: in der Zeit des Baubooms 2004 - 2008 ist die Herstellung von Stuckgips 3,6 Mal gewachsen [1]. Das schnellste Wachstum beobachtete man 2007 und 2008 (ca. 55% jährlich). Als Folge der Krise ist die Produktion 2009 ca. 30% eingeschrumpft. 2012 betrug die Herstellung des Stuckgipses ca. 1300 Tausend t, 2014 und 2015 gingen die Verkäufe wegen der politischen Turbulenzen und der provisorischen Verluste des Territoriums im Osten und Süden der Ukraine zurück.

Nach den Einschätzungen der Experten betrug 2017 der Markt der Gipstrockengemische in der Ukraine ca. 680 Tausend t, was fast 7% mehr als im Vorjahr ist (Abb.1).

Abb. 1: Dynamik des Wachstums des Marktes für Gipstrockengemische 2006 -2017 in % zum Vorjahr

Die Lieferanten sind sowohl heimische Produzenten (Aqualit, Budmeister, Master, Gelios, Knauf, Polirem, Polimin, Siltek, Siniat u.a.), als auch Importeure (ABS, Atlas, Alpol Gips, BPB (Rigips), BelGIPS, Ekogips, Eurogips, Lafarge, Semin, Vetonitu.a.).

Die Krisenerscheinungen in der Wirtschaft der Ukraine sowie schwache Währung (UAH) trugen dazu bei, dass die Importe zurückgingen. So verkleinerte sich 2015 z.B. der Anteil der türkischen Produzenten, die traditionell seit dem Anfang des Jahrhunderts auf dem ukrainischen Markt dominierten, und betrug nur 11,5% des Marktes von Gipstrockengemischen, was 12,5% im Vergleich zum Vorjahr weniger ist. Man beobachtet außerdem den ständigen Wandel im Sortiment der Trockengemische sowie in der Preispolitik für diese Warengruppe, was ein Objekt der warenkundlichen Forschung ist.

2.2. Warenkundliche Forschung auf dem Gebiet der Baustoffe

Am Lehrstuhl für Warenkunde und kommerzielle Tätigkeit im Bauwesen an der Kiewer Nationalen Universität für Bauwesen und Architektur werden in den letzten 10 Jahren Forschungen durchgeführt, die mit der Verbesserung der Struktur sowie mit der

Erhöhung der physisch-technischen Eigenschaften der Erzeugnisse aus Porenbeton und Schaumgips verbunden sind. Außerdem werden neue Komposita auf der Silikat- und Gipsbasis sowie neue Produkte mit verbesserten Eigenschaften auf deren Grundlage geschaffen. Schließlich erforscht man Baustoffmärkte und Konsum-eigenschaften der Baustoffe auf der Etappe deren Auswahl und Verwendung [2; 3].

Der Gegenstand der wissenschaftlichen Forschung in der Warenkunde ist der Konsumentenwert einer Ware, der in der Fachliteratur als Kundennutzen definiert wird, der sich wiederum in der Gesamtheit der Konsumeigenschaften dieser Ware manifestiert [3]. Bei der Vergleichsanalyse der Ware nach ihrem Konsumentenwert wurden sowohl Labor- als auch organoleptische Methoden verwendet. Trockengemische sind Produkte, die in verschiedenen Etappen des Lebenszyklus drei verschiedene qualitative Zustände haben können: pulverartige Substanz (Schüttgut), Mörtel und künstlicher Stein, der sich im Resultat der Erhärtung des Mörtels bildet. In jedem Zustand: Schüttgut – Mörtel – erhärteter Mörtel haben sie eine Anzahl von Konsumeigenschaften (Tabelle 1). Im Weiteren wird versucht, mit den in der Warenkunde üblichen Methoden (Experteneinschätzung, Rangierung von Eigenschaften und Bestimmung deren Wichtigkeit) sowie mit Methoden der Qualimetrie die vergleichende Analyse einiger auf dem Markt vertretenen Gipstrockengemischen mit dem Ziel durchzuführen, deren Konsumentenwert zu erfassen und danach eine Einteilung (Klassifikation) dieser Ware vorzunehmen, d.h. die Warengruppen mit dem hohen, mittleren und niedrigen Konsumentenwert zu bestimmen.

Zu diesem Zweck wurden dreizehn Muster von den auf dem Markt der Ukraine vertretenen Gipstrockenputzen ausgewählt: Handelsmarken (HM) „KnaufRotband“, „Knauf HP Start“, „Knauf MP-75“ (Hersteller – „Knauf Gips Donbass“, Soledar,DonezkerGebiet, Ukraine); HM „BelGIPSGips – aktiv“, „ BelGIPS – sloj“, „BelGIPSplastereko“ (Hersteller- „Belgips“, Minsk, Weissrussland); HM „ELITGIPS – Siva“ (Hersteller- AYTASALCI, Ankara, Türkei); HM „EUROGIPSisopower“ (Hersteller– unbekannt, weil auf dem Sack darüber keine Angaben untergebracht wurden, vermutlich – Türkei); HM „PLATO Start“, „PLATO Gipswand“, „PLATO Trennwand“, „PLATO MultiStart“ (Hersteller - „Siniat“, BachmutDonezker Gebiet, Ukraine), HM „MasterG – Start“ (Hersteller – „Master“, Odessa, Ukraine).Die Konsumeigenschaften dieser Waren wurden nach Experteneinschätzungen rangiert. Die Experten waren die Vertreter der Baustoffhersteller und –handelsunternehmen, Bauarbeiter im Bereich Putz und Endverbraucher der Putzarbeiten (Bauherren und Einwohner). Nach entsprechendem Rang (R) wurden die Gewichtungsfaktoren (GF) dieser Eigenschaften berechnet(Tab. 1). Nach dem Einschätzungssystem mit der Skala von eins (entspricht nicht den Anforderungen und/oder Erwartungen) bis fünf (entspricht vollkommen den Anforderungen und/oder Erwartungen) bekamen die Eigenschaften der gewählten Muster einen bestimmten Grad. Der Wertfaktor (WF) jeder Eigenschaft wurde mit der Berücksichtigung des Gewichtungsfaktors berechnet. Die Gesamtheit der Wertfaktoren charakterisiert den Konsumentenwert jeder Ware und veranschaulicht die starken oder schwachen Seiten beim Vergleich einer Ware mit der anderen.

Tab. 1: Konsumeigenschaften der Gipstrockengemische auf verschiedenen Lebenszyklusetappen

Schüttgut	Mörtel	Erhärteter Mörtel	R	GF
Körnung	Leicht verarbeitbar	Adgesion	1	0,22
Lagerungszeit	Produktivität	Oberflächenqualität	2	0,19
Verpackungsart	Leicht verteilbar	Druckfestigkeit	3	0,17
Bindemittel (%)	Schleifbar	Zugfestigkeit	4	0,14
Art der Zusatzstoffe	Verarbeitungszeit	Rissfestigkeit	5	0,11
Aussehen	Wasseranspruch	Abriebfestigkeit	6	0,08
Feuchtigkeit	Ausbreitungsmaß	Dampfdurchlässigkeit	7	0,06
Sackgewicht	Plastische Festigkeit	Farbe	8	0,03

3. Ergebnisse und Diskussion

Beim Vergleich der Resultate der Laboruntersuchungen (Tab. 2) gehen wir davon aus, dass höhere Ergebnisse den Konsumentenwert der Ware erhöhen, obwohl das nicht immer wegen der Komplexität der Putzsysteme der Fall ist. Wie man sieht, die Trockengemische mit dem geringsten Siebrückstand (Knauf Rotband, PLATO und BelGIPSsloj) kann man als Finischputzebezeichen, d.h. Putze, die keiner Verspachtelung bedürfen.Die Zusammensetzung der Rezeptur (% von Bindemittel sowie Art der Zusatzstoffe) beeinflussen direkt die rheologischen Eigenschaften des Mörtels sowie die Festigkeit des Putzsystems. Nach dem Einschätzungssystem mit der Skala von eins bis fünf bekamen die Eigenschaften der in der Tabelle angeführten Muster einen bestimmten Grad. Mit der Berücksichtigung des Gewichtungsfaktors jeder Eigenschaft wurde der Wertfaktor für jedes Muster berechnet.

Beim Vergleich der Resultate der Putzversuche bei deren praktischen Verwendung am Stand wurden organoleptische Methoden eingesetzt, um rheologische Eigenschaften einzuschätzen. Wie bekannt, unterscheidet man vier Qualitätsstufen für Putz-oberflächen. Die Stufe Q1 bekommt man, wenn mindestens fünf technologische Schritte gemacht wurden: Wasser zugeben, Anrühren, Anspritzen, Verteilen und Ausziehen. Für Q2 soll man noch einen Schritt machen – Kratzen. Q3 erreicht man mit einem weiteren Schritt – Filzen und Q4 – mit zusätzlichem Glätten. Alle Schritte wurden von Fachkräften nach der Skala von eins bis fünf eingeschätzt. Die höchste Note (5) bekamen Putze, bei deren Verarbeitung alle Schritte sehr leicht ausgeführt wurden. Die niedrigste Note (1) erhielten Trockengemische, mit denen es schwer zu arbeiten war, oder es war unmöglich, eine bestimmte Qualitätsstufe zu erreichen. Aufgrund dieser Einschätzungen sowie mit der Berücksichtigung des Gewichtungs-faktors wurde der Wertfaktor für jedes Muster berechnet.

In der Tabelle 3 werden die Ergebnisse der organoleptischen und Laborunter-suchungen der ausgewählten Gipstrockenputze angegeben.

Tab. 2: Resultate der Laboruntersuchungen einiger Konsumeigenschaften der Gipstrockengemische

Handelsmarke	Siebrückstand 0,2 mm (%)	Versteifungszeit (min)	Bindemittel (%)	Ausbreitmaß (мм)	Wasser-Gips-Wert	Druckfestigkeit(MPa)	Zugfestigkeit(MPa)	Haftung (MPa)
Knauf Rotband	1,6	60-130	80,4	165	0,61	5,6	1,8	0,68
Knauf HP Start	15,0	68-132	79,8	168	0,56	6,8	1,5	0,48
KnaufMP-75	14,8	100-210	81,6	168	0,53	6,6	1,7	0,65
PLATO Start	3,4	130-260	82,8	163	0,62	6,8	1,4	0,48
PLATOGipswand	4,32	130-244	85,4	166	0,65	5,6	1,6	0,45
PLATOTrennwand	4,52	140-25	88,1	164	0,65	3,7	1,3	0,37
PLATO MultiStart	3,48	132-250	84,7	167	0,65	5,4	1,5	0,41
Eurogipsisopower	26,88	151-304	46,8	162	0,36	6,0	1,3	0,26
ElitGipsStartSiva	10,32	109-183	73,4	165	0,45	5,5	1,4	0,61
BelGIPS Gips-aktiv	15,48	160-358	62,8	168	0,55	3,4	1,0	0,4
BelGIPSsloj	7,08	60-144	80,7	168	0,53	6,4	1,4	0,67
BelGIPSplastereko	14,22	80-128	66,9	168	0,44	5,3	1,5	0,62
Master G-Start	22,2	40-90	39,4	161	0,35	4,05	1,9	0,22

4. Zusammenfassung

Die Vergleichsanalyse von Gipstrockenputzen, die auf dem Markt der Ukraine vertreten sind, zeigt, dass sie nach ihrem Konsumentenwert in Analogie mit der Klassifizierung von Wohnhäuser und Wohnungen mindestens in drei Gruppen aufgeteilt werden können: premium, standart und ökonom (sozial). Zu der Gruppe premium gehören Putze mit dem höchstem Konsumentenwert (WF 15-13,5), die auch als Finischputze genannt werden. D.h. sie haben nicht nur die besten Konsumeigenschaften, sondern auch geben die Möglichkeit, die Qualitätsstufen der Oberfläche Q4 und Q3 zu erreichen und auf einen zusätzlichen technologischen Schritt – Verspachteln – zu verzichten. Zu dieser Gruppe gehören nach unseren Untersuchungen TM Knauf Rotband, PLATO Trennwand und BelGIPSsloj. Zu der Gruppe standart gehören Putze mit den Werten, die etwas höher als Norm sind, und ausgezeichnete rheologische Eigenschaften besitzen (WF 13,5-12): Knauf HP Start, Knauf MP 75, PLATO Gipswand, PLATO Start (Q3) und PLATO Multi Start, BelGIPS Gips aktiv (Q2). Zu der dritten Gruppe ökonom gehören Putze mit relativ niedrigen Konsumeigenschaften. Sie

haben relativ niedrigen Anteil an Bindemittel und etwas höheren Anteil an Zusatzstoffen (z.B. Quarzsand).

Tab. 3: Vergleich des Konsumentenwertes von Gipsputzen verschiedener Hersteller

Handelsmarke	WF Schüttgut	WF Mörtel	WF erhärteter Mörtel	Komplexer WF
Knauf Rotband	4,92	4,87	5	14,79
Knauf HP Start	4,48	4,62	4,31	13,41
Knauf MP-75	4,48	4,5	4,31	13,29
PLATO Start	4,78	4	4,45	13,23
PLATOGipswand	4,78	4	4,59	13,37
PLATOTrennwand	4,78	4,62	4,31	13,71
PLATO MultiStart	4,78	3,7	4,09	12,57
Eurogipsisopower	4,08	3,33	3,44	10,85
ElitGipsStartSiva	4,48	3,62	3,84	11,94
BelGIPS Gips-aktiv	4,56	3,75	3,92	12,23
BelGIPSsloj	4,78	4,12	4,67	13,57
BelGIPSplastereko	4,48	3	3,93	11,41
Master G-Start	3,89	3,83	3,41	11,14

Deshalb werden solche Putze nur an Standorten verwendet, wo keine Anforderungen an die Qualität der Oberfläche existieren (Q1) oder wo die Oberfläche nachher verspachteltwird (Q2) (WF 12 -11,5). Nach den Einschätzungen der Stuckateure haben diese Trockengemische schlechte rheologische Eigenschaften bereits beim technologischen Schritt Verteilen. Das sind TM ElitGipsStartSiva, BelGIPSplastereko (Q2) und Eurogipsisopower, Master G-Start (Q1).

Literatur

[1] Довідник по ринку матеріалів для внутрішнього облаштування та оздобленняприміщень (заданими 2016 р.). За заг. ред. к.т.н., проф. П.В. Захарченка. КНУБА. – К.: ФОП Сладкевич, 2017. – 260 с.

[2] Sachartschenko, P., Gavrisch, A., Onoprienko, W., IwastschenkoJ. BaustoffmarktderUkraine. Moderne energieeffiziente Wandbaustoffe: Problemstellung und Forschung. S. Tagungsbericht der 19. Internationalen Baustofftagung IBAUSIL. Weimar, 2015. Band 2, S. 1491 – 1496.

[3] Sachatschenko, P.,Gavrisch, A., Iwastschenko, J. Die Faktoren, die die Formierung des Marktes von Gipstrockengemischen in der Ukraine beeinflussen // 3. Weimarer Gipstagung. Tagungsbericht. Bauhaus Universität Weimar, 2017. – S. 269 – 274.

Verfasser

Prof. Dr. A. Gawrisch alexander.gavrisch@gmail.com

Prof. Dr. P. Sachartschenko

J. Iwastschenko

Kiewer Nationale Universität für Bauwesen und Architektur
Vozduchoflotskij Prospekt, 31
03680 Kiew

Ukraine

Karapetyan, K.A., Gurgenyan, N.V., Arakelyan, A.M., Avanesyan, A.S.

New building materials based on concrete waste obtained by the method of hydrothermal treatment.

Introduction.

From year to year the increasing quantity of construction debris including concrete waste should inevitably lead to the necessity of its reclamation, and it is obviously that this problem takes on special significance for megapolis [1].
Informational retrieval is shown that recently the basic desired product of concrete waste utilization is a coarse aggregate applicable as a broken stone for new concrete mixtures. The quantity of this fraction forms about 60% from the total mass of fragmented concrete waste [2,3, and etc.]

The fine fraction of fragmented concrete waste consisting to 40% from the total mass and containing a quantity of cement stone in its compound is only applicable for the filling for different facilities [3, 4,and etc.].

The opinion relating to the possible usage of above-mentioned fine fraction crushed to the fineness of cement grain as a secondary cement of type 10 MPa [5] for the manufacture of autoclave cell concrete of the density 600-800 kg/m^3, and for the production of self-consolidating concrete [7] is expressed in some publications.

Along with the above-mentioned data, we also note the experimentally confirmed results of studies relating to the production of new building materials based on the total amount of crushed concrete waste as a whole without the use of any binding agent [8]. The basis for this approach to the problem of utilization of concrete waste was the results of some studies considered below and research carried out at the Institute of Mechanics of the National Academy of Sciences of Armenia since the 1960s.

At the work [9] was first expressed, and, then, at the work [10] was confirmed the opinion about the secondary hardening of light and heavy concrete with prolonged water storage. In this case, the term "secondary hardening" means the resumption of the hydration process into the concrete due to unreacted cement grains. Note that both of these studies were carried out on concretes of relatively young age (up to 2 years).

In the work [11], it was shown that, the effect of secondary hardening is inherent to old concretes (aged 23 years). There was also suggested that a significant valuable increase of the concrete strength due to water storage indirectly confirms the presence into the concrete of an essential amount of non-hydrated cement grains. In this regard, we note that according to some reports, the mass of non-hydrated cement grains into the concrete based on calcareous rock and quartz sand can reach up to 50% of the original Portland cement weight used for the manufacture of structures from this concrete [6].

The foregoing clearly indicates the presence into the old worked out concrete of a sufficiently large internal resource, through the application of scientifically-based methods and well-known technologies, it is possible to obtain new construction materials for various purposes without the use of traditional binders.

In this direction, an attempt was made at the Institute of Mechanics of NAS RA to obtain new building materials on the basis of experimental concrete samples manufactured at the Institute in the 1950s and intended to study the influence of age on the strength and deformation properties of concrete.

The attempt was successful. On the basis of the crushed mass of the mentioned concrete samples in general, without the addition of any binder, a new construction composite material was obtained by the high-temperature treatment method, the density of one differs little from the density of the initial concrete, and the compressive strength was significantly higher [8].

The purpose of this work is to obtain new composite materials on the basis of crushed concrete waste in general, without the use of binding components, by the hydrothermal treatment method.

Experimental part.

During the research as a work out concrete for recycling, the cubic samples with a rib of 10cm, made of tuff-concrete, and also from heavy concrete, and an age by the time of the experiments 63 and 53 years, respectively, were used. The composition of these concretes (by weight) is as follows:

• Tuff-concrete - 1: 1.8: 2.74; W / C = 1.43; consumption of cement (slag-portland cement type of 50 MPa) 261 kg per $1m^3$ of concrete;

• Heavy concrete - 1: 2.07: 2.63; W / C = 0.575; consumption of cement (Portland cement type of 50 MPa) 355 kg per $1m^3$ of concrete

After un-molding, the experimental cubic samples prior to the moment of considered here tests were stored under normal laboratory conditions.

Let's note that the strength value, determined at the age of 28 days, for cubic samples made of tuff-concrete was 12.7 MPa, and from heavy concrete - 32.7 MPa.

Designing the compositions of new two-component building composite materials, as a main ingredient was mass obtained by sifting through mesh No. 1-2 crushed in a ball mill concrete pieces of various sizes. The latter were formed as a result of above-mentioned cubic samples testing aiming the determination of their compressive strength at the time of research.

As ingredients that can stimulate the ability of the non-hydrated cement grains contained into the worked out concrete was used wastes generated during the technological process of the building materials production (Ingredient A) and wastes of certain construction moments with PH = 13-14% (Ingredient B). Meanwhile, the ingredient A is a powder containing free lime (CaO) about 7-8%. Ingredient B, containing in its composition about 69-71% of quartz sand (SiO_2), before use in the compositions of new composites, was crushed in a ball mill and then sieved through mesh No. 08.

The amount of Ingredient A or Ingredient B used in the compositions of the new two-component composites, both on the basis of work out tuff concrete and heavy concrete, fluctuated within the limits 35-40% or 40-45%, respectively, of the total weight of the dry mixture.

To produce moistened mixtures, conventional running water was used, the amount of one for Ingredient A was 9-11%, and the Ingredient B-17-19%. The preparation of both dry and moist mixtures was carried out by means of a blade mixer.

The moistened mixture by the direct compression method was molded into molds designed to produce experimental cubic and prismatic samples with dimensions 4x4x4 cm and 4x4x16 cm, respectively. The pressing pressure of moistened mixtures contained into the Ingredient A was 15-20 MPa, and into the Ingredient B- 6-8 MPa. The pressing of the moistened mixture with low initial moisture was carried out under high pressure, and with large initial moisture content - under a small pressure.

The regime of hydrothermal processing of the molded samples was selected experimentally. At the same time, the mode 2-8-2 turned out to be relatively optimal (the pressure rise in the autoclave chamber was up to 8 atm. during 2 hours then the exposure of this pressure into the chamber for 8 hours and further a smooth descent of the pressure to atmospheric pressure for 2 hours.)

The tensile strength of all test samples, both subjected to compression and bending, were determined according to standard test methods.

Discussion of obtained results.

The results of carried out research are brought in the table below.

Table.

Characteristics		Tuff-concrete, 63 years old			Heavy concrete, 53 years old		
		Initial concrete	new composite with the ingredient		Initial concrete	new composite with the ingredient	
			A	B		A	B
Density, kg/m^3		1553	1562	1685	2092	1673	1775
Strength,MPa	compression	14,8-15,6	15,8-18,1	18,9-22,6	38,2-40,2	14,6-16,8	17,8-20,8
	bending	-	2,7-2,9	2,8-3,0	-	2,4-2,6	2,6-2,8

As follows from a comparison of the data given in the table, the density magnitude of new composite material based on the tuff-concrete and the Ingredient A, practically does not differ from the density of the initial concrete. The density magnitude of new composite with the content of the Ingredient B is approximately 8.5% greater than the density of the initial tuff-concrete.

For the case of composition with the usage of Ingredient A, the density magnitude of new composite based on the heavy concrete is approximately 20% less than the density of the original concrete. For the case of composition with the usage of Ingredient B, the pointed out difference of new composite based on the heavy concrete is about 15%.

The observed difference between the density magnitudes of new composite materials containing Ingredient A or Ingredient B, the components forming the composites based on the tuff-concrete and on the heavy concrete are about 8% and more than 6%, correspondingly, is explained by the greater bulk density of the Ingredient A.

From the comparison of data brought in the table, it also follows that the compressive strength value of new composites based on the tuff-concrete containing Ingredient A differs less from the compressive strength value of initial concrete (-2.7% - +5.8%), meanwhile, the compressive strength value of new composites based on the tuff-concrete containing Ingredient B is 16.2% - 31.4% more than the value of this characteristic defined for the waste tuff-concrete.

Let us turn to the consideration of the data determined as a result of the compression test of samples from heavy concrete and new composites derived from it.

We can notice from the data brought in the table, the compressive strength value of new composite materials containing both Ingredient A and Ingredient B is significantly lower than this characteristic value for the heavy concrete. This difference for the case of Ingredient A is 61.9% -65.2%, and for the case of the Ingredient B is 53.0-57.6%.

Comparison of the corresponding data of the table is shown that the compressive strength value of composite materials, both on the basis of tuff-concrete and on the basis of heavy concrete, for the case of Ingredient B application in their compositions is greater than for the case of Ingredient A. Meanwhile, the indicated difference is practically independent of the substrate type applied into the composites, and makes up 19.4% -24.2% and 21.8% -23.5%, respectively.

This comparison also shows that the bending strength value of composites obtained, both from heavy and lightweight concretes, for the case of Ingredient A is lower than for the case of Ingredient B.

From the data in the table, we also note that the compressive and bending strengths, both in the case of the use of new composites mixture of Ingredient A and Ingredient B, are higher for composites obtained on the basis of tuff-concrete.

The generalization of the above-mentioned is pointing out the following that the utilization of the concrete waste by the hydrothermal treatment method through the usage of ingredients able to stimulate the reaction ability of non-hydrated cement grains contained in waste concretes is very promising.

The generalization of the above-mentioned is pointing out the following that the utilization of the concrete waste by the hydrothermal treatment method through the usage of ingredients able to stimulate the reaction ability of non-hydrated cement grains contained in waste concretes is very promising.

Discussing results brought in this paper, the following should be noted that for the determination of strength increasing rate by new composites through the recreation of aquation process of non-hydrated cement grains contained in waste concretes is necessary to carry out additional research, including the roentgen phase analysis both for initial concretes and for obtained on their basis composites.

Conclusions.

Thus, the technology of hydrothermal treatment, traditional for the production of silicate materials, has been developed, applying one it is possible to utilize worked out concrete waste as a whole.

This approach to the solution of the problem is advisable to apply in case of utilization of non-load-bearing elements of buildings and structures made of light and

fine-grained concrete, the mass of one can reach up to 30-40% of the total mass of structures.

This technology can also be applied for the purpose of recycling worked out heavy concretes in regions with stone quarries.

Materials obtained by the method of hydrothermal treatment can be used for the production of silicate bricks, partition walls and blocks for internal and external walls of buildings.

As a result of the hydrothermal treatment application with the purpose of recycling worked out concrete, the following main problems can be solved:

• introduction of almost non-waste technologies for the production of new building composites for various purposes using the total mass of ground concrete waste as a whole;

• usage in the composition of new building composites of waste generated in the process of production of construction materials, as well as the waste of some construction materials with PH = 13-14%.

Refereneces.

[1] hhtp://www.rusbusiness.ru/othod.php

[2] Sakata K., Ayano T. *Improvement of concrete with recycled aggregate*.//ACI, Special Publication, USA, 2000, Vol.192, April1, pp.1089-1108.

[3] Trumbovetsky V.P. *Reuse of crushed concrete*.//Engineering News Record (USA), 2004,5 Apr., p.27-30.

[4] Melton J.S. *Guidance for Recycled Concrete Aggregate Use in the Highway Environment.//* Aci, Special Publication, USA, 2004, Vol.219, march 1, pp.47-60.

[5] Weisberg L.A., Volyansky B.M., Utinov N.D. *Technology of utilization of concretes. //*Construction Materials, 2003, №8. pp.11-13.

[6] Chistov Yu.D., Krasnov M.V. *Theoritical foundations for the creation of cellular concrete from pulverized scrap crushing of concrete waste.//*Vestnik BSTU. VG Shukhov.The theoritical and theoritical journal, Thematic issue "Porobeton-2005". 2005. №4. pp.15-18.

[7] Shesternin A.I., Korovkin M.O., Eroshkina N.A. *Use of concrete waste to produce concrete filler. //*Youngscientist. 2015, №12, pp..353-356.

[8] Karapetyan K.A., Arakelyan A., Sahakyan A. *On the new approach to utilization of used concrete and reinforced concrete constructions.//* international Scientific-Technical Conference "Architecture and construction-topical problems", Yerevan-Jermuk, October 15-18, 2008, Proceedings of the conference, vol.2, pp.173-176.

[9] Khudaverdyan V.M*. On the issue of the secondary hardening of concretes, dried up at an early age. //*Proc. AN Arm.SSR, Serias of Technical Sciences, 1961, vol.14, №6. pp.39-52

[10] Karapetyan K.S. *On the secondary hardening and change of anisotropic properties of concrete during its water saturation.//* Dokl. AN Arm.SSR, 1973, vol.57, №3. pp.158-166.

[11] Karapetyan K.S., Karapetyan K.A. *Investigation of the change of strengh, modulus of deformation and the degree of anisotropy of very old tuff-concrete at compresssion due to water saturation and drying*. //Proc. AN Arm SSR, Mechanics, 1981, vol.34, №4. pp29-51.

Authors:

Prof. Koryun A. Karapetyan
Institute of Mechanics NAS RA,
24b Baghramyan Ave., Yerevan, 0019
E-mail: koryan@mechins.sci.am

Ninel V. Gurgenyan
PhD (Technical Sciences)
Institute of general and
inorganic chemistry NAS RA,
10 Argutyan st. lane 2, Yerevan, 0051
E-mail:gurnelius@gmail.com

Researcher Aleksandr M. Arakelyan
Institute of general and
inorganic chemistry NAS RA,
10 Argutyan st. lane 2, Yerevan, 0051

Prof. Arbat S. Avanesyan
Artsakh Scientific Center,
Republic of Artsakh (NKR)
10 Tigran Mets Str., Stepanakert

Khamidulina, D. D., Nekrasova, S. A., Shishkin, I.V., Troshkina, E.A.

Gas glass production from waste glass industry by compression

1. Introduction

Individual housing construction from environmentally friendly materials is gaining its pace thus triggering the development of new highly-efficient and cost-effective materials. High rates of industrial growth and increasing volumes of industrial waste drive the need for brand-new technological processes or improvement of the existing ones with regard to environmental safety and cost-effectiveness. One of the processes satisfying the above requirements is the production of gas glass from cullet or waste container glass using waste dolomite, limestone or other substances as foaming agents.

Gas glass is characterized by closed porosity and has all the advantages of existing heat insulating materials and none of their disadvantages. The strength of foam glass is sufficiently high (ranging from 0.8 to 3.5 MPa), while its density is quite low (100-300 kg/m^3) that demonstrates its high strength-density ratio. The gas glass heat transfer coefficient ranges between 0.045 and 0.085 W/m·^{0}C. Another benefit of gas glass is its mineral composition. As any other type of glass, it does not rot, is frost-resistant, inflammable, non-toxic, resistant to microorganisms and most chemical agents. Gas glass is also distinguished by constant heat transfer coefficient as it does not absorb any moisture [1, 2].

Porous glass materials are widely used in construction. However, these are quite expensive if produced from mixtures based on specially prepared granulated glass or cullet resulting directly from the production process.

The cost-effective way to produce such materials consists in using waste glass, since the glass color does not significantly impact the product quality. It should be noted that production of porous glass materials from waste glass did not get traction due to impossibility to collect large quantities of waste glass having similar chemical composition [3, 4]. Mechanical compression (vibrating, pressing, rolling, etc.) of the glass batch significantly reduces the extent to which chemical composition of waste glass can impact the quality of porous glass produced.

The usage of general-purpose and industrial waste silicate glass in the production of gas glass solves the issues of health and environment protection and resource saving [5, 6].

2. Experimental program
2.1. Raw Materials

Currently there are several gas glass production methods:

- adding of substances emitting large volumes of gaseous products during the glass melting process to the glass batch;
- blowing of glass melt with air or gas;
- foaming of melted glass under vacuum as a result of expansion of air contained in it;
- mixing of fine glass powder with the glass foam and subsequent consolidation of the porous structure by fusing;
- fusing of glass powder mixed with a foaming agent (powder method) [7].

Domestic manufacturers prefer the powder method whereby the fine glass powder mixed with a foaming agent is heated to the melting point in fire resistant (usually, steel) moulds and then foamed. The method allows to control and vary the product properties over a wide range [8].

Extensive use of gas glass is inhibited by its high price resulting from relatively high production costs that can be reduced by the preliminary briquetting of glass batch. This technology allows to stop using the moulds during the foaming process and, thus, decrease the metal consumption in the production of gas glass.

Glass batch compression enables not only to stop utilizing the steel moulds and granulated glass, but also, due to the high density of briquettes, achieve homogenous porosity of gas glass over the briquette cross-section and unify the size of pores. Gas generation in the preliminarily compacted glass batch allows to significantly improve the gas glass structure; the quantity of defects and their sizes decrease progressively as the initial density of the mixture increases. Besides, preliminary compaction of the glass batch contributes to homogenous distribution of pores during the heating, intensifies fusing at the initial heating stage and reduces the gas emission caused by the decomposition of the foaming agent [10].

The following materials were used in the experiment:

- waste glass (for chemical composition, refer to Table 1);

- dolomite ($CaMg(CO_3)$).

Tab. 1:
Chemical Composition of Glass

Oxides content, %					
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	RO	R_2O	SO_3
70.5-73.5	1.4-3.4	0.1	9.7-12.3	13.0-15.0	0.5

The required quantity of the foaming agent was determined both by calculation and experimentally [11]. The actual quantity of the foaming agent exceeds the estimated one due to the fact that, as a rule, it is not completely decomposed during the foaming process that is also responsible for partial release of gas from the briquette.

Carbon-containing foaming agents are usually recommended for the production of heat insulating gas glass; soot is most popular, as it allows to achieve a significantly higher quality of glass as compared against carbonate blowing agents. However, the latter

reduce the foaming temperature by 80-100°C. The toxic hydrogen sulphide (having offensive odour) that fills the pores of the gas glass produced using the carbon-containing blowing agents is replaced by the non-hazardous carbon dioxide.

2.2. Experimental Process

The raw materials were treated in the centrifugal impact and ball mills until the specific surface value reached 500 m^2/kg. Fine dispergation of the glass batch predefines the quality of the porous structure (the higher the specific surface value of its components is, the finer and more homogenous the porosity will be) and impacts the duration of fusing and gas generation processes that are accelerated by increasing the batch dispersibility. As the raw materials differ in terms of their grindability, glass and blowing agent were milled separately. After that, the finish-grinding of the components mixed in a definite ratio was performed in the vibrating ball mill.

3. Results and discussion

Unlike the ball milling, the centrifugal impact milling method allows to produce powder that consists of highly-defective particles uniform in shape and is characterized by a limited range of particle size distribution. However, under the constant compression conditions, briquettes of multifractional mixtures (typically resulting from ball milling) achieve maximum density (Picture 1). In the latter case, the most part of the input energy is spent on movement and compaction of grains and not on their deformation which is characteristic of monofractional mixtures. Consequently, the wider the range of particle size distribution of the powder is, the easier it is compacted.

Picture 1. Relationship between milling method and range of particle size distribution

Picture 1 shows that the batch prepared by the centrifugal impact milling method is characterized by a limited range of particle size distribution, with 30-63 micron particles prevailing, while the ball milling method ensures a wider range of particle size

distribution, with 20-100 micron particles prevailing, that allows to achieve higher compaction during compression.

The body was formed by the two-stage double-action compression in the slide mould using the batch of thoroughly mixed components. The applied pressure ranged between 10 and 60 MPa [13, 14]. The impact of pressure on the body density are shown in Picture 2.

Picture 2. Impact of compression pressure on body density

Compression not only causes the particles movement but also changes the range of particle size distribution: as a result of crushing, the quantity of particles increases and finer particles emerge. This is caused by high stresses at the contact points. Fine particles are small in size and have higher mobility that enables them to move more easily under the influence of the compression force, while large particles have limited mobility and degrade under the compression pressure [15, 16].
According to Picture 2, the optimum pressure ranges between 45 and 50 MPa. Further pressure increase is ineffective as it leads to the excessive mould wear. For every powder with a set of particular compression properties, there is a definite pressure that should not be exceeded: after it is achieved, almost no further compaction occurs.

The briquettes produced have the required initial strength of not less than 0.1-0.3 MPa that is important for the product removal from the semidry forming press by means of mechanical grips [13].

The strength required for charging to the furnace is ensured by thin water film.

It is apparent from the foregoing that the compression dynamics and properties of compressed briquettes depend on a range of factors: properties of the material particles (resistance to deformation, modulus of elasticity, plasticity); properties of the powder being compacted (milling method, dispersibility, particle size distribution and particles shape); compaction parameters (pressure, speed of its application, exposure time).

The briquettes were dried for 24 hours under the normal conditions.

The body was annealed in the (1+0.5+22) h mode at the isothermal exposure temperature of 750˚C. These conditions allow to maintain uniform temperature profile over the entire briquette (Picture 3).

At the temperature of 750˚C gas is emitted at an intensive rate. Increasing the exposure time causes the melt to emit the most part of the gaseous products of dolomite decomposition into the furnace atmosphere that, in its turn, results in the coalescence of pores, deterioration of the gas glass structure and significant density increase.

Picture 3. Briquettes before and after foaming

To determine the gas glass properties, the workpieces foamed from the briquettes were filed round and polished with sand paper to achieve the plane-parallel surface.

The properties of foam glass produced are set out in Table 3.

Tab. 3:
Performance characteristics of foam glass

Milling method	Heat transfer ability, $W/m \cdot {}^{0}C$	Density, kg/m^3	Ultimate compressive strength, MPa	Water absorption by weight, %
Ball milling	0.072	314	1.85	12.10
Centrifugal impact milling	0.067	314	2.00	11.30

4. Conclusion

The results obtained allow to conclude that a limited range of particle size distribution and larger quantity of surface defects allow to produce foam glass characterized by homogenous porosity distribution. This is due to the fact that fine particles cause reduction in the glass viscosity that results in the colmatation of pores. A wide range of particle size distribution in the batch complicates the annealing process. As a result, the heat transfer coefficient grows by 6.94% due to the convective heat transfer increase and the strength is reduced by 7.5% due to the increase in the pore size.

Limited range of particle size distribution in the batch allows to achieve higher performance characteristics of the gas glass produced.

References

[1] Kazantseva L. K., Vereshchagin V. I., Ovcharenko G. I. *Vspenennye steklokeramicheskie teploizoliatsionnye materialy iz prirodnogo syria* [Foam Glass-Ceramic Heat Insulating Materials Made of Natural Feedstocks], Construction Materials, 2001, no. 4, pp. 33-34.

[2] Kolosova M. M., Nagibin G. E., Pomiluikov O. V. *Granulirovannoe steklo – universalnyi ekologicheski chistyi teploizoliatsionnyi material* [Granulated Glass – Universal Eco-friendly Heat Insulating Material], XXI Century Construction Materials, Equipment, Technology, 2002, no. 1, pp. 12-13.

[3] Zhernovaia N. F., Onishchuk V. I. *Ispolzovanie stekloboia v proizvodstve poristykh stroitelnykh materialov* [Use of Waste Glass in Production of Porous Construction Materials], News of Higher Educational Institutions. Construction*,*1996, no. 10, pp. 99-101.

[4] Rumiantsev B. M., Zaitseva E. A. *Poluchenie teploizoliatsionnykh materialov iz stekloboia* [Heal Insulating Materials Production from Waste Glass], News of Higher Educational Institutions. Construction*,* 2002, no. 8, pp. 24-27.

[5] Zubulina N. I., Kulaeva N. S., Khabirov E. T., *Poluchenie penostekla iz stekloboia*, Materials of VIII International Scientific Conference held with VIII International Exhibition “Construction. Utilities. Energy Saving. Electric and Power Engineering 2004”, Book of Reports, vol. 1, edited by Agapchev V. I., Ufa, 2004, pp. 73.

[6] Kulaeva N. S. *Penosteklo – effektivnyi teploizoliatsionnyi material dlia stroitelstva* [Foam Glass: Efficient Heat Insulating Construction Material], interuniversity collection of research papers, Magnitogorsk: MSTU, 2002, pp. 254-258.

[7] Orlov D. S. *Teploizoliatsionnye materialy na osnove stekla* [Glass-based Heat Insulating Materials], Stroika, no. 22, 2000.

[8] Gorlov Iu. P. *Tekhnologiia teploizoliatsionnykh i akusticheskikh materialov i izdelii* [Heat Insulating and Acoustic Materials Technology], Moscow: Vysshaya Shkola, 1989, 384 pages.

[9] Eidukiavichus K. K., Matseikene V. R., Balkiavichus V. V., Shpokauskas A. A., Laukaitis A. A., Kunskaite L. Iu. Iu. *Primenenie stekloboia razlichnogo khimicheskogo sostava dlia proizvodstva penostekla* [Use of Waste Glass of Various Chemical Composition in Production of Foam Glass], Glass and Ceramics, 2004, no. 3, pp. 12-15.

[10] Lotov V. A., Krivenkova E. V., *Kinetika protsessa formirovaniia poristoi struktury penostekla* [Kinetics of Pores Formation in Foam Glass], Glass and Ceramics, 2002, no. 3, pp. 14-17.

[11] Kulaeva N. S., Garkavi M. S. *Penosteklo iz stekloboia* [Foam Glass Produced from Waste Glass], Construction Materials, 2007, no. 3, pp. 74-75.

[12] Sarkisov P. D., Ovsiannikov R. V., Spiridonov Iu. A. *Penosteklo* [Foam Glass], StroiPROFIL, 2002, no. 4, Technologies section, p. 46.

[13] Garkavi M. S., Kulaeva N. S. *Tekhnologicheskie parametry briketirovaniia shikhty dlia polucheniia penostekla* [Batch Briquetting Process Parameters for Foam Glass Production], Glass and Ceramics, 2005, no. 12, pp. 18-19.

[14] Garkavi M. S., Zubulina N. I., Kulaeva N. S., Khabirov E. T. *Poluchenie penostekla iz boia tarnykh stekol* [Foam Glass Production from Waste Container Glass], C 86 Vestnik of USTU-UPI, no. 11 (41) Construction and Education: collection of research papers, Ekaterinburg: USTU-UPI, 2004, issue 7, 367 pages, pp. 181-182.

[15] Timashev V. V., Sulimenko L. M., Albats B. S., *Aglomeratsiia poroshkoobraznykh silikatnykh materialov* [Agglomeration of Powder Silicate Materials], Moscow: Stroiizdat, 1978, 136 p.

[16] Shutov A. I., Iashurkaeva L. I., Alekseev S. V., Iashurkaev T. V. *Modelirovanie struktury teploizoliatsionnogo penostekla* [Heat Insulating Foam Glass Structure Modelling], Glass and Ceramics, 2007, no. 11, pp. 22-23.

[17] *Tekhnologiia stekla* [Glass Production Technology], edited by Kitaigorodskii I. I., Moscow: Construction Literature Publishing House, 1967, p. 564

Autors:

candidate of technical Sciences
Khamidulina Daliia.
Nosov Magnitogorsk State Technical University
38, Lenin Avenue, Magnitogorsk, Russia, 455000

loza_mgn@mail.ru

Eminov A.M., Kadyrova Z.R., Negmatov S.S., Sarcisyan A.O., Sultankhodjayev G.T., Eminov A.A., Eminov Al. A.

SELECTION OF THE RATIONAL ENRICHMENT METHOD KAOLINOV UZBEKISTAN FOR CONSTRUCTION CERAMICS

In nature the kaolin is the polymineral mix containing kaolinite, quartz, feldspar, mica and also small amounts of other minerals. Usually the content of kaolin in primary kaolins is 45-65%, and in secondary – 80-90%.

In thin ceramics mainly primary kaolin from which previously emit impurity of coarse-grained minerals are applied. Besides, for production of thin and special ceramics the impurity containing compounds of iron and the titan, which u3khudshayut appearance and insulating properties of products are harmful.

Researches on enrichment of kaolin raw materials of the field "Alliance" for the purpose of use in production the feinceramics of products were conducted at the Institute of Mineral Resources (IMR) of the State committee on geology and mineralogy of the Republic of Uzbekistan. Preparation of tests for analyses included operations crushing, a grokhocheniye of material and hashing.

For clarification of nature of distribution of chemical elements and studying of mineralogical structure physical and chemical analyses of initial raw materials and products of enrichment have been made.

Results of these analyses have shown the following:

- in test of a kaolin, besides widespread elements, the increased content of potassium, the sodium, iron, the titan, insignificant amount of barium, lead, copper, molybdenum who are impurity in the main minerals are noted;
- the structure of the studied test of a kaolin is characterized by the maintenance of a silica souere, oxides of potassium, sodium, iron and titan that indicates presence of foreign impurity: availability of two-carbon oxide and anhydride of sulfuric acid demonstrates presence of carbonate minerals;
- in a kaolin at a large number there are minerals of kaolin, quartz, feldspar and montmorillonite, at insignificant quantities – serizite, iron hydromicas, etc.

As a result of a study of material composition of kaolin-raw it is set that the principal valuable components are a kaolin – 30,7%, quartz – 31,1%, quartz-feldspar sand – 29,6%. Harmful impurity are iron-and titaniferous minerals.

It is known that kaolin-raw, on the composition usually does not conform to requirements imposed to raw materials for the porzeilansfaence industry.

He requires preliminary processing at concentrating factory. The task of enrichment of kaolin is receiving the concentrate consisting of clay substance, the very close on the chemical composition and physical properties to mineral to a kaolin by the maximum deleting from kaolin breed of all impurity, the reducing qualities of finished goods.

Kaolin researches on an obogatimost were conducted by two methods: by method of wet enrichment and by method of dry enrichment which are based on the principle of classification of kaolin and quartz grains by fineness when high-dispersible grains of a kaolin separate from larger grains of other minerals in water flow or in an air stream.

In case of dry enrichment it is not possible to catch the most valuable part of kaolin – small-sized fraction that is worsened considerably by its plasticity and bonding capacity. In this regard in case of enrichment of kaolin of the field "Alliance" is selected a method of wet enrichment.

Process of hydraulic (wet) classification is usually preceded by preparatory operations - crushing and disintegration of kaoline. Only in this case selective crushing and grinding of kaolin to its natural dispersibility is carried out, when maintaining fineness of the grains of quartz and feldspar which are a part of kaolin.

The technological diagram of wet enrichment when processing kaolines includes disintegration of the initial ore, with release of coarse sands and serial enrichment of drainings on the normal gravitational equipment in the conditions of the Institute of Mineral Resources (IMR).

Kaolin mineral before crushing is subjected to drying to humidity of 2-3%, then realized crushing manually. For technological tests used mineral with fineness of 55 mm.

Content of minerals in productive classes after wet and dry enrichment of kaolin is specified in tab. 1.

After crushing kaolin exposed disintegration which entity consists in division of grains of a kaolin, quartz and feldspar. It was reached by mechanical action – rubbing and at the same time hydraulic effect of water.

Table 1. Content of minerals inside productive groups after wet and dry concentration

Minerals	groups, мм					
	Wet concentrate				Dry concentrate	
	-0,8+0,1	-0,044+0,0	-0,8+0,1	-0,044+0,0	-0,044+0,0	-0,044+0,0
	Content, %					
	From group		From source		Fromgroup	From source
Kaolin	5,80	68,90	1,10	27,10	44,20	23,90
Quartz	38,40	4,10	7,20	1,60	24,60	13,30
Quartz-feldspar sand	53,50	15,30	10,00	6,00	26,00	14,00

Serizite	-	1,30	-	0,50	0,40	0,25
Tiff	0,50	0,50	0,10	0,20	0,60	0,30
Gypsum	-	0,30	-	0,10	0,10	0,05
Anhydrite	-	0,64	-	0,25	0,40	0,20
Ferrum hydroxide	0,30	0,10	-	-	-	-.
Ilmenite	0,80	1,30	0,15	0,50	1,30	0,70
Montmorillonit e	0,10	7,60	-	3,00	2,40	1,30

In the course of such operation thin particles which together with water in the form of fluid weight suspension and the weighed particles of a kaolin and quartz are exposed to further enrichment are allocated. Material disintegration (+5 mm) have seen off in porcelain vessels with a volume of 2 l by means of the futerovanny mixer at intensity of hashing 1200 rpm of a dense pulp (T:Zh=1:1) within 20 min. to Otters of coarse and small sands carried out in the same conditions.

As technological devices at wet enrichment applied a hydro clone of the GL-1 brand to the main classification, controlling particle size distribution of discharge on a sieve of 0,1 mm. For division of fractions used set Rotan sit. From the final products of enrichment applied an electromagnetic separator of SIM-1 to removal of ferriferous impurity.

Results of tests have shown that on the content of kaolin the wet way of enrichment of a kaolin of the field "Aliance" is more preferable. The chemical composition of products of wet enrichment of kaolin raw is presented in tab. 2.

By results of technological tests it is established that kaolin of the field "Alliance" are suitable for receiving the following products:

1. A kaolin concentrate of the KF-3 brand according to GOST 2128-82, a concentrate exit – 39,28%, for production of art and economic porcelain, sanitary and construction ceramics and facing tiles;

2. Quarts-feldspar sand a concentrate of the KPShS 0,2-11,5 brand according to GOST 13451-77, a concentrate exit – 18,7%, for production of porcelain, faience and technical glass;

3. Sand of fraction of 0,8 mm the corresponding OST 21-1-80 intended for production of silicate stones, a brick and products of silicate concrete of dense and cellular structure, an exit – 34,94%.

Table 2. Chemical composition of product of wet concentration kaoline – raw

Name of oxide	Content, %			
	Comnrolity output		Dump product	
	KPshS 0.2-11.5 ГОСТ 13451-77 (кл.0.8+0.1 мм)	KF-3 ГОСТ 21286-82 (кл.-0.044 мм)	Stein (+0,8 мм)	Small sand (-0.1+0.044 мм)
SiO_2	76,30	53,67	85,46	67,51
Al_2O_3	11,54	30,00	5,93	18,34
Fe_2O_3	0,13	0,93	0,19	0,70
TiO_2	0,26	0,41	0,17	0,68
MgO	0,10	0,10	0,10	0,10
CaO	0,59	0,49	1,14	0,42
Na_2O	0,34	0,13	0,45	0,48
K_2O	9,08	3,17	5,00	7,24
P_2O_5	0,06	0,01	0,01	0,01
П.П.П.	1,59	10,80	1,54	4,51
SO_3	0,61	0,42	0,78	1,35

Results of the chemical analysis of average tests of a kaolin raw "Alliance" before enrichment are given in tab. 3 (for comparison the chemical compositions of the foreign kaolin having world value are given).

As shows the tab. the 3rd kaolin raw, on the chemical composition differ from other kaolin, first of all in the increased content of silicon dioxide and alkaline oxides, in particular potassium oxide. Content of alumina in the studied kaolin, before enrichment is almost twice less, than in others. The amount of the painting oxides not so high, however, requires attention a little increased maintenance of TiO_2. Contents the aikalint of oxides is much higher, than in others, values of losses when calcinating clay rather low.

Thus, the analysis of the obtained data confirms a sand raw of a kaolin and presence at him as impurity of the minerals containing oxides alkaline and the of elements Ca and Mg.

Table 3. Chemical composition of initial and concentrated kaoline “Alians” and foreign kaolin eposits

Kaolin deposits	Content of oxide, %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	П.пп
Kaolin “Alians” Test III (South)	68,4	18,9	0,65	0,63	0,47	0,12	4,91	0,30	5,62
Concentrated kaolin “Alians”	51,0	33,8	0,47	0,34	0,48	0,49	1,48	0,19	11,7
Angren primary kaolin (ACS-30)	56,5	30,1	0,95	0,45	0,10	0,10	0,98	0,10	10,6
Prosyanovsk kaolin	46,3	38,0	0,57	0,47	0,17	-	0,5	0,25	13,6
Chinese kaolin	48,3	37,2	0,05	0,01	0,01	0,07	0,27	4,08	5,04

The chemical composition of kaolin of the field "Alliance" after enrichment approaches structure of high-grade kaolin of other fields, i.e. in him the content of oxide of silicon, oxides of the painting metals and alkalis decreases, the amount of oxide of aluminum increases, and losses when oxidt calcinatrium increase. Kaolin "Aliance", after enrichment meets requirements imposed to kaolin for the porcelain industry.

Eminov Ashrap Mamurovich - dokt.techn. sciences, professor, manager. lab. Physics and technology of composite materials, SUE Fang va tarakkiyot of TGTU of I. Karimov. Uzbekistan, 100174, Tashkent, Mirzo Goliba St., 7a
ashraf.52@mail.ru
Negmatov Soibzhan Sadikovich - dokt.tekhn. sciences, professor, academician of AN of RUZ research supervisor SUE Fang watarakkiyot of TGTU of I. Karimov, Uzbekistan, 100174, Tashkent, Mirzo Goliba St., 7a.
Kadyrova Zulaykho Raimovna - Dokt. chemical sciences, professor, manager. lab. Chemistry of IONH AN RUz silicates. Uzbekistan, Tashkent, kad.zulayho@mail.ru
Sarcisyan Artem Olegovich - is the Director of state of emergency of GRK "ALYANC", Uzbekistan, Tashkent.
Sultankhodzhayev Gayrat Tokhtakhodzhayevich - CEO of "AsiyaPorzelan", Uzbekistan, Tashkent.
Eminov Azizjon Ashrapovich - is St. N with, a lab. Chemistry of IONH AN RUz silicates, Uzbekistan, Tashkent.
Eminov Afzal Ashrapovich - is a doctoral candidate, a lab. Chemistry of IONH AN RUz silicates, Uzbekistan, Tashkent.

Kamilov, Sh.Kh.; Kamilova, M.K.; Abdazov D. R.

Die Baustoffe von historischen Baudenkmälern Usbekistans

Einführung

Der Anwendungsbereich und Baustoffarten beim Bau von Baudenkmälern in Zentralasien waren in erster Linie von den örtlichen Natur-und Klimaverhältnissen abhängig.

Der Ton und Löß sind sowohl in der ganzen Welt, als auch in Zentralasien die ältesten ungebrannten Bindemittel. Davon zeugen die Ruinen von vorgeschichtlichen Siedlungen und Kala [1-3]. Aus diesen Baustoffen sind die Wände von ältesten Festungsbauwerken errichtet. Neben der Herstellung der Baustoffe für Wandaufbau, wie Pascha (ungebrannter Ton), Rohziegel, Giwaljak(Tonstücke) u.a. wurden diese Baustoffe als Teig zur Verbindung der Rohziegel [4], zerfetzten Steine [1-5], und seit VII Jh. auch des gebrannten Ziegels verwendet [6]. Die Mörtel aus Löß und Sand wurden sehr selten verwendet [7]. Die Betone auf Basis des Grobkieses, die mittels Eingießen des Lößmörtels hergestellt wurden, kommen auch vor [8]. Es gibt die Angaben, dass die Löß-Gipsmörtel auch verwendet wurden [9].

Bei der Errichtung der Baudenkmäler in Zentralasien wurden die Baumörtel auf Basis der Bindemittel auch durch Brennen des Gemisches „gipshaltiger Rohstoff + Kalk“ hergestellt. In Zentralasien sind die folgenden Arten des gipshaltigen Mineralrohstoffe verbreitet: Naturgips, Naturanhydrit, Gantsch und Arsik verbreitet. Aus diesen Rohstoffen stellten unsere Vorfahren die Bindemittel erfolgreich her.

Die Bindenden, die keine Zusätze enthielten, wurden beim Bau von historischen Denkmälern sehr selten verwendet. Wahrscheinlich ist das damit verbunden, dass sich die Festigkeit dieser Bindemittel infolge der Befeuchtung verringert. Die Akanthusbefestigung im „Quadratsaal“ in der Alten Nissa (I-II Jh., u .Z) ist ein ältester Fall der Verwendung des reinen Gipsmörtels in Turkmenistan [9]. Der Gantsch wurde an häufigsten verwendet. Zur Eigenschaftsverbesserung wurden die verschiedenen Zusätze: ungebrannte (Ton, Lößlehmboden, Kalkstein, Sand u.a.); gebrannte: solche, wie Zemjanka (gemahlener Ziegelbruch und die Abfälle, die beim Ziegelschleifen anfallen), Kalk, Pflanzenasche u.a.; organische: (Scheresch, Eier, Milch, verdünnter Quark „Sjusma“, Traubentrester, Tischlerleim u.a.); faserige: (Schilfflaum, zerkleinerte Gräserhalme u.a.) zugegeben [10-16]. Am häufigsten wurden diese Zusätze als Gemische zugegeben.

Das heiße und trockene Wetter im Sommer trägt zum hohen Erhaltungsgrad der Gipsbinder bei. In andern feuchten Jahreszeiten wirken die Natur-und Klimabedingungen auf diese Mörtel negativ ein. In diesem Zusammenhang waren die alten Baumeister bestrebt, den Anwendungszweck solcher Mörtel zu berücksichtigen.

Die Mörtel aus reinem Gips haben der Reihe nach die folgenden Arten: Gipsmörtel, Mörtel „Gips + gesiebter Löß“, „Gips + Zemjanka“, „Gips + Zemjanka + Kalk“ und „Gips + gesiebter Löß + Zemjanka + Pflanzenasche + Kalk“ u.a. Die Gips-Lößmörtel sowie die Lößmörtel dienten als Bindemittel in inneren Wandteilen. Der Boden wurde wahrscheinlich zur Erhöhung der Mörtelplastizität und zur Rohstoffeinsparung zugesetzt. Solche Mörtel nannte man „Gantsch-Hak“ [13, 15, 16]. Es ist bekannt, dass es nötig war, die Asche, die bei der Gras,-Schilf-und Strauchverbrennung anfällt, in die Gantsch-

Mörtel, die für Errichtung der Mauerwerke, die dem Wasserangriff ausgesetzt werden können, zuzugeben. Zum Gantsch wurde sowohl die reine Asche (1:1 oder 2:1), als auch als Gemisch aus der Asche und dem fetten Ton zugegeben. Dabei wurde die Asche in beiden Fällen mit dem Gantsch in trockenem Zustand vermischt, und der Ton wurde vorher mit Wasser vermischt. Dann wurde mit diesem Ton die Gantsch-Asche-Mischung angemacht [16].

Die alten Mörtel enthielten den Sand als Zusatz sehr selten. Solche Mörtel kommen nur im Sultan Sandshar-Mausoleum (XII Jh.) im uralten Merw und in der Miriarab-Medrese (XVI Jh.) in Buchara vor. Das Gips-Sand-Verhältnis dieser Mörtel beträgt 40: 60% [15].

Die Zugabe von Zemjanka, die in Zentralasien weitverbreitet ist, war zur Erhöhung der Wasserbeständigkeit üblich. Dadurch war es möglich, die Bindemittel einzusparen und die Abfälle (Ziegelmehl und Ziegelschrot), die beim Schleifen des gebrannten Fassadenziegels anfallen, zu verwenden. Der Gips, der als Zusatz die Zemjanka enthielt, wurde bei der Gewölbe-, Minarett -und Bogenerrichtung sowie bei der Vorbereitung der Wände zur Befestigung der keramischen Verkleidung u.a. fast allerorts verwendet. Als Beispiel der frühsten der Verwendung des Gips-Zemjanka-Mörtels kann man der Mörtel aus dem Mauerwerk von namenlosem Mausoleum № 2 des Schchi Sinda-Bauensembles (XI-XII Jh.) in der Stadt Samarkand nennen. Der ähnliche Mörtel wurde auch bei der Errichtung der Schir Kabir- Moschee in Dagestan verwendet [16].

Je nach der Lage und dem Verwendungszweck kann die Zusammensetzung der Baumörtel beim Bau desselben Bauwerks verschieden sein. Die historischen Bauwerke wurden im Laufe von langer Zeit aufgebaut. In diesem Zusammenhang war die Änderung der Mörtelzusammensetzung mit der Änderung der Rohstoffgrube oder mit der Änderung der Technologie der Mörtelherstellung infolge der Ersetzung des Baumeisters(sogenannter Usto) verbunden.

Nach den Restaurationsarbeiten in den historischen Denkmälern ist es schwer, der alte und neue Mörtel zu unterscheiden. Das Ischratkhan-Denkmal wurde ungefähr im Jahre 1464 zur Zeit der Regierung von Timuriden [17]. Dieses Denkmal gehört zu hervorragenden monumentalen Bauwerken der Stadt Samarkand, Das ist das einzige monumentales Bauwerk in Samarkand, das bis heute nicht restauriert wurde. In diesem Zusammenhang möchten wir die Ergebnisse der Untersuchung der Baumörtel, die beim Bau dieses Denkmals verwendet wurden, anbieten.

Untersuchungsmethodik

Bei der Untersuchung der Zusammensetzung und Struktur der Baumörtel wurden die verschiedenen analytischen Methoden verwendet. Zur Identifizierung der kristallinen und mineralogischen Phasen der Baumörtel und -aggregate wurde XRD-Analyse unter Anwendung des Geräts Simens D5005 und des CuKα-Strahlung durchgeführt. Bei der Untersuchung der Mörtelstruktur und -aggregate wurde die Polarisationsmikroskopie (BX51 Olympus) eines dünnen Schnitts verwendet. Bei der Analyse von Siebrückständen wurden die Proben mit der Salzsäure (10% -ge Lösung) bearbeitet. Dabei wurde die Salzlösung bis zu vollständiger Auslösung aller Sulfate und Karbonate erwärmt.

Ergebnisanalyse

Die chemischen Analysen von Baumörtel, die beim Bau des Ischratkhan-Mausoleums verwendet wurden, zeugen davon, dass alle Baumörtel die Gipsbindemittel enthalten. Dabei beträgt der Kalziumsulfatgehalt von 25,4% bis zu 99,2%, und der

Zuschlagstoffgehalt beträgt bis 67,75%.

Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung wurden die Prüfkörper für Durchführung der Röntgen-Phasenanalyse hergestellt. Dabei wurden bei dieser Untersuchung sowohl die Verschnitts - Probe für jeden Prüfkörper der Baumörtel, als auch die einzelnen Bereiche, die sich nach ihrer Farbe von der Matrize bedeutend unterschieden. Außerdem wurden die unlöslichen Rückstände nach der Bearbeitung der Proben einiger Baumörtel mit der Salzsäure untersucht. Die Abbildung 1 zeigt die Ergebnisse von Röntgenphasenanalyse von bindendem Mörtelbestandteil „Mukarnas“ (Abtropfstein). Bei den durchgeführten Röntgenphasen-Untersuchungen (Abb. 1) ist es festgestellt, dass die Matrix der Baumörtel aus Mineralien des Gips-Doppelhydrats besteht. In einigen Proben kommt das Anhydrid vor. Einige Proben enthalten den Quarz (auch als Fremdbestandteil).

Abb. 1 Die Ergebnisse von Röntgenphasen-Analyse von bindendem Mörtelbestandteil „Mukarnas“ (Abtropfstein)

Durch Röntgenphasen-Analyse von Baumörteln des Ischratkhan-Mausoleums ist es festgestellt, dass die Baumörtel, die bei der Zierelementherstellung und -befestigung verwendet wurden, solche Mineralien, wie Kalzit, Gips, Quarz und Albit enthalten. Einige Mörtel enthalten das Anhydrid. Zur Bestätigung der Ergebnisse von Röntgenphasen-Analysen wurden die Forschungen unter Anwendung der Polarisationsmikriskopie durchgeführt. Durch diese Untersuchungen ist es möglich, die Mörtelkomponente zu bestimmen. Bei der Polarisationsmikroskopie wurde das kennzeichnende optische Verhalten der Festkörper beim Mikroskop- Strahlengang zur quantitativen Unterscheidung der Mineralphasen und Struktur des zu untersuchendes Prüfkörpers verwendet.

Die Untersuchungsergebnisse zeugen davon, dass die Dünnschliffe von Baumörteln die Körner solcher Mörtelkomponenten, wie Zemjanka, Gips, Kalzit, Anhydrid, Tonmineralien enthalten (Abb.2-4). Es ist festgestellt, dass die Körner von halbgebranntem Gips in einigen Mörtel auch vorkommen (Abb.5,6)

Bei der Polarisationsmikroskopie ist es festgestellt, dass die Gräserhalme in einigen Mörtel zur Mikrobewehrung verwendet wurden.

Abb. 2 Durchschnittlicher Mörtel: Ungebrannter Gips, Gips, Feldspat. Quarz, Ton

Abb. 3 Durchschnittlicher Mörtel: Der Gips und Anhydrid.

Abb. 4 Mauermörtel: Der ungebrannte Gips, Quarz und Ton

Abb. 5 Verputzen: Der Ton, ungebrannter Gips

Abb. 6 Die Probe aus der Decke und dem Zimmer: der ungebrannte Gips, Tone und niedriger Tongehalt

Schlussfolgerungen

Es ist festgestellt, dass alle Baumörtel des Ischratkan-Mausoleums die Gipsbinder enthalten. Der Kalziumsulfgehalts beträgt von 25,4% bis zu 99,1%, und der Zuschlagstoffgehalt beträgt bis 67,75%. Durch die Röntgenphasen-Analyse und Polarisationsmikroskopie ist es festgestellt, dass der Mörtel hautsächlich aus dem Gips-Doppelhydrats und den Anhydrideinsprengungen besteht. Die Zuschlagstoffe bestehen aus dem Kalzit, Quarz. Albit, Feldspat und Hydromuskowit. Es ist festgestellt der feinkörnigen Zuschlagstoffs die Karbonate (als Hauptkomponente) in der Höhe von 0,53% -14% enthält. Als Hauptzuschlagstoffe wurden die Zemjanka und Naturtone verwendet. Die Aschenteilchen kommen auch vor.

Durch Polarisationsmikroskopie ist es festgestellt, dass einige Baumörtel die Körner des rohen Gipssteines enthalten. Das zeugt von der mangelhaften Technologie des Gipssteinbrennens.

Bei den Untersuchungen der Kornzusammensetzung von Zuschlagstoffen ist es festgestellt, dass sie hauptsächlich aus den feinen Fraktionen (vorwiegend < 0,125mm) bestehen. Durch Röntgenphasen- Analyse von Baumörtel des Ischrakhan-Mausoleums ist es festgestellt, dass einige Zuschlagstoffproben den Kalzit, Quarz, Albit, Feldspat und Hydromuskovit enthalten. In diesem Zusammenhang kann man sagen, dass sowohl die Zemjynka, als auch die Naturtone als Zuschlagstoffe bei der Errichtung dieses Mausoleums verwendet wurden.

Literatur

[1] Толстов С. П. Древний Хорезм. Опыт историческо-археологического исследования. Издание МГУ. Москва – 1948.

[2] Притыко Г.И. Сырцовые строительные материалы. В кн. Строительные материалы Узбекистана. Сборник. Издательство АН УзССР. Ташкент, 1951. с. 78-84.

[3] Воронина В.Л. Архитектура замка Ак-тепе близ Ташкента по данным работ 1940 г., АН УзССР. Труды ин-та истории и археологии, т. I, 1949.

[4] Гражданкина Н.С. Строительные растворы самаркандских памятников старины. Среднеаз. научн. иссл. ин-т ирриг., 1948.

[5] Памятники искусства Советского Союза. Средняя Азия. Справочник – путеводитель. Автор текста и составитель альбома Г.А. Пугаченкова. Москва. Издательство «Искусство», ЭдиционЛейпциг. 1983 г.

[6] Букинич Д.Д. Новые данные для истории канала Бозсу. Социалистическая наука и техника, 6. 1937

[7] Якубовский А.Ю. Археологическая экспедиция в Зеравшанскую долину в 1934 г., Государств. Эрмитаж. ТрудыотделаВостока. Т. II. 1940.

[8] Культура и искусство древнего Узбекистана. Каталог выставки. В двух книгах. Книга 1. Москва. Внешторгиздат. 356 с.

[9] Гражданкина Н.С. Древние строительные материалы Узбекистана. В кн. Строительные материалы Узбекистана. Сборник. Издательство АН УзССР. Ташкент, 1951. с. 5 -37.

[10] Бачинский Н. М. Об использовании местных строительных материалов в Туркмении. Вестник АН СССР. 1952. № 8.

[11] Значко-Яворский И.Л. Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времен до середины XIX века. Институт истории и естествознания и техники АН СССР. Изд-во АН СССР. Москва-Ленинград. 1963. 499 с.

[12] Хакимов А.Я. Гипсовые вяжущие материалы. В кн. Строительные материалы Узбекистана. Сборник. Издательство АН УзССР. Ташкент, 1951. с. 125 - 160.

[13] Булатов С. Ўзбек халқ амалий безак санъати. (Ўқув-методик қолл.) /(Таҳрир ҳайати: М. Усмонов ва бошқ.; Расм. М. Турсунов ва Т. Махмудов ишлаган). Т.; Меҳнат, 1991. 384 б.: расм.

[14] Bulatov S., Mukhtorov A. Ganchkorlik san’ati. Oliy oquv yurtlari uchun darslik /S.Bulatov, A. Muxtorov. –T.: Musiqa, 2006. 124 b.

[15] Гражданкина Н.С. Архитектурно-строительные материалы Средней Азии. Ташкент, «Узбекистан». 1989. 208 с.

[16] Гражданкина Н.С. Древние строительные материалы Туркмении. Труды ЮТАКЭ. Том VIII. Издательство Академии наук Туркменской ССР. Ашхабад—1958. с. 11-217.

[17] Мавзолей Ишратхана/ М.Е. Массон, Г.А.Пугаченкова, Б.Н.Засыпкин, ... [и др.];под ред. М.Е. Массона. Ташкент: Гос.изд-во худож. Узбекская ССР , 1958.

Verfasser

Master Kamilov Shukrullo

Kamilova M.K

Master student Abdazov D.R

Taschkenter Hochschule für Architektur und Bauwesen
Nawoi Str.13. Taschkent. Usbekistan

schukurullo-kamilov@web.de

Lesovik V.S., Erofeev V.T., Fomina E.V., Kozhukhova M.I., Volodchenko A.A. and Tolstoy A.D.

Technogenic metasomatose in construction material science

Abstract.

In this paper the basic factors indicating the technogenic metasomatosis as evolution of construction materials during its operational service were proposed.
Basing on geological processes, a particular case of metasomatosis for inorganic construction composites was studied using thermodynamic analysis. Some aspects of transformation of virgin mineral systems under metasomatosis followed by formation of new phases that initiates variation in performance characteristics in construction composites were presented.
The mechanisms presented in this paper are included in general concept of technogenic metasomatosis in construction material science and focused on synthesis of high-performance construction materials of new generation for comfortable existence of the system «human – material – life environment».

As far as development of civilization the human continually reaches to enhance comfortableness of its life. Arrangement of comfortable life environment is promising trend for the Homo Sapiens including a civil engineering [1, 2]. A new vector of development of constriction field is oriented on production of «smart houses» using construction materials that provide a comfortable life environment [3, 4].
A lot of scientific schools all over the world are interested in synthesis of new construction composites and development of production technologies for them as well as investigation of its characteristics.
When using construction materials, a shirt-time property only takes into account. However, long-time characteristics appeared after long exploitation period are slightly investigated now.
During a service period, the environmental hazard towards construction materials affect its sustainability. One of major factor is migration activity of chemical components into structure of composite leading to thermodynamic instability. Earlier studies devoted to corrosion processes in concrete and reinforced concrete are not focused on technogenic metasomatosis. It is complicated processes which are typical for natural environment, where sustainability directly depends on exchange processes with environment [5]. This concept is widely accepted in geology and can be applied for construction material science. Fundamental concept of these processes are based on metasomatic effects and mechanisms those are relevant for different sciences such as genetic mineralogy, petrology and biomineralogy [6]. At present time there are a lot of information about metasomatosis in geological processes demonstrated a wide variety of this phenomenon [7, 8].
Metasomatosis is term proposed by German scientist Karl Friedrich Naumann in the middle of XVIII century as a type of pseudomorphism and was interpreted as «body transformation».
E. Emmons and W. Lindgren applied this term for rocks and minerals. According to G. Pospelov the metasomatosis is transformation of any solid body to other form by interface chemical processes as well as fluid effects [8].
According to D. Korzhinsky the metasomatosis is natural process of rock replacing leading to change in chemical composition. It is due to dissolution of initial minerals and

formation of new ones those are take place simultaneously. Therefore, the replaced rocks keep a solid state [9]. The main requirement for metasomatosis is interaction of initial material with chemically methastable components.
The term «technogenic metasomatosis» was introduced for description of hydro-lithosphere evolution under technogenesis [10]. The latest concept of migration of chemical elements, forming the most common mineral products was proposed. Features of formation and development of techogenic hydro-geochemical anomalies in industrial and agricultural regions was demonstrated. Principles of technogenic metasomatosis of ground water as basis of forecasting of its quality were presented.
Note, the traditional hypothesis about metasomatosis concluding of crystallization of new phase upon dissolution of initial one is wrong. Normally, metasomatosis includes the complex of thermidynamic factors.
In view of the foregoing the realization of new scientific field «geonics» the new term «technogenic metasomatosis in construction material science» was proposed [11, 12]. According to this technogenic metasomatosis in construction material science is evolutionary adaptation of construction materials to new thermodynamic conditions of environment depending of service conditions of buildings and constructions.
Fundamental principle of geopnics is «imitation principle» for geological and cosmochemical processes and its results in form of rocks and minerals.
The first mention about evolution of construction materials was reported in 1994 in framework of XIIth Int. Congress Ibaus. Internationale Baustofftagung (Weimar, Germany) [13]. Current term of technogenic metasomatosis in construction material science was published in 2015 [14–15]. Studies of genetic characteristics of minerals and rock allows significantly enhancement of performance of artificial construction composites and effectively used of them for synthesis of new materials and optimization of relationships in system «human – material – life environment» [16-21].
Generally, mechanism of metasomatic replacing consists of two stages: deficit-to volume replacing and excess-to-volume replacing [22, 23]. These mechanisms can be applied when technogenic metasomatosis in geological destruction of rocks as well as in construction composite when service destruction. Deficit-to volume replacing mechanism consists of the following: initial stage of chemical interaction of components; the dissolution of surface layer of materials leading to oversaturation. Then, aggressive component penetrates with the destructed material (Fig. 1). Initiating factor of metasomatic replacing is migration of components from mineral-forming environment to zones with its reduces concentration leading to transformation of initial system.

1 2 3 4

Fig.1: Model of deficit-to volume replacing mechanism

This phenomenon is typical when sulphate corrosion of cement paste.

1 2 3

Fig.2: Model of excess-to-volume replacing mechanism

Excess-to-volume replacing mechanism in Fig. 2 consists of variation in chemical composition of surface zone leading to growth of surface new formations as well as crack development. These mechanisms have a common physical and chemical origin of concrete corrosion when leaching process.
Rate of diffusion and replacing in similar processes can be initiated by crystal defects such as strain, dislocation, point defects, microcracks and microinclusions.
Evolution of interacted components when metasomatical replacing is complicated and slightly studied phenomenon. The functional system of metasomatosis is realized in two aspects.
1) Functional system is divided into micro- and macrosystems where functional micrpsystem acts at submolecular and molecular scale (diffusion-film mass-transfer) as well as at micro-scale where provides a general mass-transfer, general differentiation of factors, determining a macro-distribution of thermodynamic potentials.
Concept of reason of metasomatosis and its mechanism in nature was reported by D.S. Korzhinsky [9]. Methodologically the concept of metasomatic column (local zone), includes all range of discrete zones, represented rate of transformation of origin substance when its interaction with nonequilibrium solution. These data allow realization of new level of investigation of metasomatosis, simulation of experimental methods, focused on achievement of equilium and dynamic characteristics of metasomatosis.
Thus, for metasomatic transformations the multivariance of processes including technogenic metasomatosis can be approved for construction composites characterized by polymineralit. In this case physical and chemical conditions as well as qualitative assessment of parameters of mineral-forming medium should be taken into account. It explains a necessity of investigation under metastable binary system «initial composition – paragenesis».
The necessary aspects of metasomatic transformations are followings:
– Physical and chemical base of the process responsible for growth, dissolution and balance in different variations;
– Thermodynamic factors responsible for process realization including the following basic parameters: number of phases and their composition, temperature, pressure (hydrostatic, stress);
– Molecular and microscopic growth-dissolution mechanisms, including surface particle adsorption, diffusion and convention;
– Characteristics of origin system such as composition, atomic-molecular structure, structure imperfection, reactivity.
These aspects are comprehensive and require further study concerning formation of general concept of technogenic metasomatosis in construction material science.

Acknowledgement

The work is realized in the framework of the Program of flagship university development on the base of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov, using equipment of High Technology Center at BSTU named after V.G. Shoukhov.
The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-03-00352 A.

References

[1] Lesovik V., Frolova M., Mestnikov A. "Green" Composites for North and Arctic Development // 19-te Internationale Baustofftagung. Weimar. 2015. 1459–1463.
[2] Lessowik W.S., Sagorodnjuk L.H., Ilinskaya G.G., Kuprina A.A. Das Gesetz uber die Verwandtschaft von Strukturen als theoretischeGrundlage fur die Projektierung von Trockenmischungen // 19-te Internationale Baustofftagung. Weimar. 2015. 1465–1470.
[3] Lesovik V.S. Construction materials. Now and in future. Vestnik MGSU. 2017. Vol. 12. № 1 (100). P. 9–16.
[4] Lessowik W.S. Geonik. Geomimetik als grundlage für die synthese von intelligent bauverbundwerkstoffen // 19. Internationale Baustofftagung Ibausil. 2015. C. 183–189.
[5] Zharikov V.A. metasomatosis and metasomatic rocks. Moscow. Nauchny mir. 1998. 442 pp.
[6] Vedernikova A.S. Cell-surface forma of metasomatosis in Si-bearing minerals is primary source on earth. Problem of geology and exploitation of interior part of the Earth. Tomsk: Tomsk Polytechnic University. 2004. P. 751–754.
[7] Gorokhova M.S. Paradox of matasomatosis of vegetable and biological substance and problems of biomineralogy. Mineralogy of technogenesis. 2012. 3. 190–201.
[8] Pospelov G.L. The types and mechanisms of metasomatism // International Geology Review. 1967. Vol. 9. № 7. P. 890–898.
[9] Korzhinsky D.S. Study of metasomatic processes. Basic problem in investigation of magmatogenic ore deposits. Moscow. AN USSR. 1955. P. 334–456
[10] Ttyutyunova F.I. Hydrogeochemistry of technogenesis. Moscow: Science. 1987. 334 pp.
[11] Lesovik V S 2016 Geonika (geomimmetics). Implementation examples in construction material science: monography Belgorod: BSTU 287.
[12] Lesovik V S Geonika (geomimmetics). Implementation examples in construction material science: monography Belgorod: BSTU. 2014. 206 p.
[13] Lesovik W S and Gridchin A M Zum Problem der Forchung des System Mensch-Stoff-Umwelt 12. Ibaus. Internationale Baustofftagung. Weimar. 1994.
[14] Lesovik V S Technogenic metasomatosis in construction material science. Proceeding «Construction materials – 4C: composition, structure, state and characteristics». Novosibirsk. 2015. P. 26–30.
[15] Lesovik V S, Volodchenko A A About problem of technogenic matasomatosis in construction material science. Bulletin of BSTU named after V.G. Shoukhov. 2015. № 4. P. 38–41.
[16] Fomina E., Kozhukhova N., Fomin A., Voitovich E. Problems of energy efficiency when design of construction objects for transport infrastructure // International Scientific Conference Energy Management of Municipal Transportation Facilities and Transport EMMFT 2017. Advances in Intelligent Systems and Computing. Vol. 692. pp. 520–528.

[17] E.V. Fomina, V.S. Lesovik, N.I. Kozhukhova, M.S. Lebedev Quality evaluation of carbonaceous industrial by-products and its effect on properties of autoclave aerated concrete // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 327 (2018) 042033 doi:10.1088/1757-899X/327/4/042033.

[18] Sverguzova S.V., Starostina I.V., Tarasova G.I., Fomina E.V. Using ferruginous quartzite tailings in dry building mixes // International Journal of Applied Engineering Research. 2015. Vol. 10. № 24. P. 45082–45090.

[19] Zhernovsky I.V., Cherevatova A.V., Voitovich E.V., Kozhukhova N.I., Evtushenko E.I. High-temperature phase transformations in CaO-SO_3-SiO_2-H_2O system with nanosized component. International Journal of Applied Engineering Research. 2016. 11 (12), 7732–7735.

[20] Alfimova N.I. Zhernovsky I.V., Yakovlev E.A., Yurakova T.G., Lesovik G.A. Effect of genesis of mineral filler on properties of composite binders. Bulletin of BSTU named after V.G. Shoukhov. 2010. № 1. P. 91–94.

[21] Vishnevskaya Ya. Yu. Lesovik V.S. Alfimova N.I. Energy consumption of synthesis of composite binders depending on genesis of SiO2-bearing component. Bulletin of BSTU named after V.G. Shoukhov. 2011. № 3. P. 53–56.

[22] Lebedev M.S., Zhernovsky I.V., Strokova V.V., Fomina E.V., Kozhukhova N.I. Application of IR-spectroscopy for study of alumosilicate raw materials // Applied Mechanics and Materials. 2014. Vol. 496–500. P. 96–101.

[23] Glikin A.E. Polymineral-Metasomatic Crystallogenesis. St. Petersburg: Ed. Journal «Neva». 2004. P. 320.

Elistratkin, M.Y., Pukharenko, Yu.V., Lesovik, G.A., Loganina, V.I., Absimetov, M.V., Voronov, V.V., Krivenkova, A.N.

Formation of the structure of non-autoclaved aerated concrete of increased strength

1. Einleitung/ Indroduction

In most cases Increasing the level of building materials strength allows to expand the circle and increase the efficiency of the tasks solved with their help, reduce their energy intensity in terms of unit strength, increase durability and some other performance indicators. Classical examples can be the well-founded application of high-strength steels instead of conventional ones, the use of high-strength concretes instead of traditional metal or reinforced concrete structures [1-3]. Additional costs in such cases associated with the need to use high-quality raw materials and effective additives, improve the technical level and production culture, the need to carry out a complex of studies and design work proving the possibility and feasibility of deviating from generally accepted approaches, as a rule, are more than compensated. And if the solutions cited as examples despite all the difficulties of the way from laboratories to construction sites, have repeatedly proved their effectiveness, then the expediency of significantly increasing the strength of aerated concrete at first glance is not entirely obvious.
Industrially produced aerated concrete with an average density of 400 ... 700 kg / m^3 have strength indexes from 1 to 3 ... 4 MPa, and the lower limit of the strength range is more likely for non-autoclave aerated concrete, and the upper one for gas silicate. A certain increase in the strength of such materials in this range of densities is possible, but, by and large, is not required because of its sufficiency for their niche applications. Most of the developments in this field are aimed at reducing the cost and improving the quality of the product.
In this regard speaking of increased strength aerated concrete in our opinion it is necessary to consider a range of higher densities - 800 ... 1000 kg / m^3 and as a target to establish a strength level of 10 ... 15 MPa and more in perspective. Confirmation of obtaining hydration hardening materials with similar characteristics principle possibility can serve as separate types of lightweight concretes on porous aggregates [4-6].
A more significant increase in density is also not advisable since the effect of reducing the weight of the structures is significantly reduced and there is a strong competition from traditional lightweight concretes on porous aggregates. Fulfillment of the above requirements while maintaining the cost comparable to conventional will allow the use of high-strength aerated concrete as light structural materials significantly expanding the scope of their application:
- self-loaded span spatial structures with improved heat and noise insulation characteristics and fire resistance;
- internal, load-sensing and stiffening, filling tubular and box structures of high-strength steels, plastics and other effective structural materials;
- bearing fireproof partitions;
- non-fragmenting enclosing structures of light defenses against kinetic ammunition;
- Integrated power elements of structures created using 3D additive technologies (construction printing) [7].

The effectiveness of the practical application of the material in the targeted areas will largely depend on the achieved indicators level. In this regard there is a need to establish a starting point and analyze ways to increase the strength of aerated concrete.
As the basic system in our opinion the most interesting is precisely non-autoclaved aerated concrete. The technology of gas silicate has great limitations from autoclave processing on the size and shape of products completely excludes their monolithic manufacturing. Non-autoclave foam technology for 10 years of boom in the late 90's - early-mid 2000's, and did not reach high levels of physical and mechanical properties although the most suitable for monolithic construction.
Non-autoclaved aerated concrete having comparable strengths to gas silicate is free from restrictions associated with the conditions of hardening. The basis of the material is portland cement the application of which for a variety of purposes has accumulated a huge knowledge base.

2. Versuchsdurchführung/ Experimental program

2.1. Ausgangsmaterial/ Raw Materials

A special feature of the research of non-autoclaved aerated concrete is the need to solve two equivalent and equally difficult tasks: forming a qualitative porous structure of the material and ensuring the proper level of strength and durability. And their solution, as a rule, is carried out in the specified sequence, and the factors positively influencing the solution of the first task can in any way (negatively, positively or neutrally), affect the second. In this connection, at the preparatory stage of the research, a laboratory technology was developed for obtaining non-autoclaved aerated concrete and the necessary technological equipment was developed.
So, as a mineral basis of the material composite binders consisting of 60% (mass) portland cement and 40% mineral additives were well shown. Obtaining binders was carried out as a joint grinding and mixing commodity portland cement with mineral powder with a specific surface of 500 m^2 / kg. As practice has shown the latter method is more technologically and flexible in conducting studies [8-11].
As components of mineral powders silica-containing materials were used in various proportions: quartzite sandstones (Belgorod region) and diorite porphyrites (Resp. of Crimea), and carbonate materials - limestones of various deposits (Resp. of Crimea), chalk (Belgorod region)
Over 100% of the mixture was injected with semi-aqueous gypsum, sodium hydroxide, PAP-1 gasifier, superplasticizer SP-1. The number of these additives, if possible, was kept constant for comparability of the results. The choice of semi-aquatic gypsum is due to its greater availability in the potential introduction of results than gypsum stone, and high dispersion, eliminating the need for its grinding in the binder. The refusal of lime in favor of caustic soda is also due to the additional difficulties in introducing the first into the composition of the mixture, the fluctuations in properties of different manufacturers, poor compatibility with superplasticizers and, in some cases, a negative effect on the structure of the material [12-14].
Mixing was carried out by hot water to ensure the temperature at the time of pouring 38 ... 40° C. The water initial composition was taken at the level of 0.43. It should be borne in mind that the order of input of components (not disclosed intentionally) has a very great influence on the final result. The developed laboratory technology:

- provides a stable production of a material with a good homogeneous structure, density of 600 ... 650 kg / m^3 and strength (with hardening in air-wet conditions) 2 ... 2.5 MPa (7 days), 3 ... 3.5 MPa (28 days);
- is highly flexible with a large margin of stability to form the required porous structure, i.e. allows the variation of most factors without significant influence on the average density (the dosage of the amount of blowing agent is one of the few exceptions);
- has a margin for an extensive increase in strength due to an increase in the clinker part;
- allows to regulate the average density within the limits of 400 ... 1200 kg / m^3 due to changing the dosage of the blowing agent;
- takes into account the requirements of transferring the obtained laboratory results to real production.

2.2. Experimental Process

Based on the basic provisions of building materials science and concrete studies [16-18], taking into account the specifics of non-autoclaved aerated concrete, an analysis of the factors of increasing the strength of the material was carried out (Fig. 1).

Factors to improve strength

Increase in average density; Disperse reinforcement; Use of nanomodifiers; Reduction of secondary destructive phenomena; Non-autoclaved aerated concrete; Increase of activity and quantity of binder; Pore structure management; Use of functional aggregate; Sealing interporal partitions

Fig.1: The main ways to increase the strength of aerated concrete

The division price is 1 mm (a, b); diameter of the needle is 1.8 mm (c, d, e)

Fig.2: Macrostructure: a) section base composition N1; b) grinding composition N2; c) fracture composition N2; d) fracture composition N3; e) fracture composition N4

Tab.1:
Dependence of material properties on various factors

№	Composition	ρ_{av}, kg/m^3	R_c^7, MPa	R_c^{28}, MPa	Coefficient of constructive quality^{28}
1	The initial composition (blowing agent 0.1% by weight of composite binder)	606	2,92	4,18	6,9
2	The amount of blowing agent was reduced by 1.5 times (the blowing agent was 0.067% by weight of the binder), water = 0.423	787	4,13	5,91	7,51
3	Granulated blowing agent fr. 0.16 ... 0.315 mm, 2.5% of the weight of the binder	806	4,43	6,33	7,85
4	Granulated blowing agent fr. 0,315 ... 0,64 mm, 2,5% of the mass of the binder	906	4,17	5,96	6,58
5	+ 30% sand (blowing agent, 0.067% by weight of binder)	783	4,62	6,61	8,44
6	+ 50% sand (blowing agent, 0.067% by weight of binder)	781	2,57	3,68	4,71
7	water is reduced to 0.386 (blowing agent, 0.067% by weight of binder)	805	4,75	6,79	8,43
8	water is reduced to 0.345 (blowing agent, 0.067% by weight of binder)	783	4,89	6,99	8,93

Fig.3: Effect on the strength of aerated concrete: a) the content of sand; b) water

Fig.4: The structure of the porous space of the material with a water quantity of 0.39 (on the left) and 0.35 (on the right)

3. Ergebnisse und Diskussion/ Results and discussion

The transition to an increased brand by density due to a reduction in the consumption of the gassing agent from 0.1% to 0.067% (by weight of the composite binder) and, as a consequence, the volume of the released gas, all other things being equal, provided a strength increase of 1.45 ... 1.5 times . Attention is drawn to the change in the character of the pore space structure which consists in thickening the interporal partitions and their saturation with small mono-sized pores (Fig. 2b, c). These pores are probably the preserved primary (formed by a single particle of the gassing agent) and not merged into the final ones. Their presence is undesirable, since they reduce the working cross-section of the interporal partitions.
The multiplicity of primary pores and, as a consequence, their final size depends on a number of factors, such as the dispersity and grain composition of the solid phase, the water content of the mixture and its rheological characteristics, the presence of additives and mass expansion, which makes it difficult to target the required structure [19-22]. As an instrument for direct regulation of pore space characteristics an experimental gasifier was developed and tested which is a porous granule containing a certain amount of aluminum powder, calculated to form a single pore. The volume of the pore formed, in this case, depends on the particle size, i.e. fraction, the applied granular blowing agent (GBA). It is also possible to control the size of the pore sizes due to the use of identical fractions of GBA containing different amounts of metallic aluminum. The structure of the obtained material is presented in Fig. 1 (r, q).
The next technological method for increasing the density and strength of aerated concrete is saturation with a fine filler [24-27], which at this stage of the research was used fine washed quartz sand with size module = 1.4 ... 1.5, typical for Belgorod deposits (compositions No. 5 and 6, Tab.1). The influence of the amount of sand introduced (as a percentage of the weight of the composite binder) has a pronounced extreme character with a peak in the region of 25% (Figure 3), which corresponds to an increase in strength compared to the equidistant composition No. 2 (Tab.1) to 6.7 MPa (+ 15%) with an output at coefficient of constructive quality (28 days) 8.5, while reducing the cost of production due to reduced consumption of composite binder, the amount of shrinkage deformation, etc. One of the most important factors determining the strength of cement concrete is a water-cement ratio, a reduction of which is primarily possible due to the use of superplasticizers. A gradual reduction in the water ratio was made with a simultaneous increase in the superplasticizer dosage to maintain an acceptable viscosity of the mixture with stirring (Formulations 7 and 8 Tab.1).
As you can see from Tab. 1, the reduction in the dosage of the blowing agent was expected to lead to an increase in the density and strength of the material. However, in the case of compositions No. 2 and 3, the density of the material turned out to be lower than the predetermined value, calculated on the basis of the actual gas-forming capacity of PAP-1 [23] and GBA fr.0.0 ... 0.315 mm. In our opinion, this is a consequence of a more favorable structure of the porous space of the material which is reflected in 10 ... 15% of the higher coefficients of constructive quality of these compounds.
The larger fraction of the granular blowing agent (0.315 ... 0.64 mm) intended to create larger pores worked properly in this rol but did not lead to an improvement in the relative strength characteristics of the material. In Fig. 3 g are visible porous interporal partitions while the main task of using GBA is to exclude this phenomenon. The probable cause was insufficient strength of porous granules of GBA, which caused their partial destruction during the process of intensive mechanized mixing of the mixture and formation of small particles forming small gas bubbles in the interporal

partitions of the material. Refining the GBA with increasing mechanical strength of the pellets, will reduce the likelihood of such phenomena and achieve higher strength characteristics of the material. At the same time, the possibility of a purposeful formation in the aerated concrete of a predetermined number of pores of the required dimensions is confirmed.
The most active increase in strength (Fig.3b) takes place when amount of water ≈0.37, while the consumption of superplasticizer isdecreases to increased by 2 times in comparison with the control composition No. 2. This factor should be taken into account since the cost of a chemical additive makes a significant contribution to the cost of the material. The increase in strength of the material in comparison with the control composition No. 2 is 15 ... 20%, and in comparison with the initial composition No. 1 - more than 60%. Increasing the dosage of the superplasticizer does not have a significant effect on the course of the gas formation reaction, but it requires the application of more intense shock effects on the mixture during the expansion process. The structure of the resulting material is characterized by smaller pores, the size of which decreases somewhat with decreasing amount of water (Fig. 4).

4. Zusammenfassung/ Conclusions

Thus, the resultant, based on the analyzed factors, we can take the composition with amount of water 0.36 ... 0.37 (with an appropriate amount of superplasticizer), 25% sand and granulated blowing agent (GBA) fr. 0,16 ... 0,315 mm, which should provide an output to the established level of functional indices of non-autoclaved aerated concrete.
At the same time as a reserve for increasing strength in the framework of the factors considered there remain: a further increase in the density of the material from the lower limit of the material (800 kg / m^3) to the upper (1000 kg / m^3); increasing the efficiency of the use of fine aggregate; improvement of the proposed technology of granular blowing agent in order to optimize the structure of the porous space of high-strength aerated concrete.
All this allows us to believe in the success of the solution of the intended task and the substantial expansion of aerated concrete application boundaries in general.

Literatur/ References

[1] Yakovlev, G.; Pudov, I.; Bazhenov, Y.; Buryanov, A.: *Increased durability of concrete for generation of pillars power lines*, In the collection: MATEC Web of Conferences 5. Ser. "5th International Scientific Conference" Integration, Partnership and Innovation in Construction Science and Education (2016), S. 04013.

[2] Lessowik, W.S.: *Geonik. Geomimetik als grundlage für die synthese von intelligent bauverbundwerkstoffen*, 19 Internationale baustofftagung IBAUSIL (2015), S. 183-189.

[3] Bazhenov, Y.; Murtazaev, S.-A.; Salamanova, M.; Saidumov, M.: *High-performance SCC-concrete at earthquake resistant construction,* International Journal of Environmental and Science Education 11.18 (2016), S. 12779-12786.

[4] Lesovik, V.S.; Puchka, O.V.; Vaysera, S.S.; Elistratkin, M.Yu.: *New Generation of Building Composites Based on Foam Glass*, Construction and Reconstruction 3.59 (2015), S. 146-154.

[5] Sapelin, A.N.; Bessonov, I.V.; Elistratkin, M.Yu.: *Structural and heat-insulating materials based on aluminosilicate microspheres,* In the collection: High technology and innovation.

Jubilee International Scientific and Practical Conference, dedicated to the 60th anniversary of BSTU. V.G. Shukhova (XXI scientific readings) (2014), S. 325-330.

[6] Kudyakov, A.I.; Petrov, G.G.; Abakumov, A.E.; Sergeeva, A.V.: *High-strength claydite concrete for the construction of energy-efficient residential buildings*, In the collection: PERSPECTIVE MATERIALS IN TECHNICS AND CONSTRUCTION (PMTC-2013). Materials of the First All-Russian Scientific Conference of Young Scientists with International Participation (2013), S. 399-401.

[7] Perrot, A.; Rangeard, D.; Pierre, A.: *Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques. Materials and Structures,* Materiaux et Constructions 49.4 (2016), S. 1213-1220.

[8] Alfimova, N.I.; Lesovik, V.S.; Savin, A.V.; Shadsky, E.E.: *Prospects for the application of composite binders in the manufacture of reinforced concrete products*, Vestnik of the Irkutsk State Technical University 5.88 (2014), S. 95-99.

[9] Bazhenov, Y.M.; Zagorodnjuk, L.H.; Lesovik, V.S.; Yerofeyeva, I.V.; Chernysheva, N.V.; Sumskoy, D.A.: *Syncerning the role of mineral additives in the composite binder content*, International Journal of Pharmacy and Technology 8.4 (2016), S. 22649-22661.

[10] Kuprina, A.A.; Lesovik, V.S.; Elistratkin, M.Yu.; Ginzburg, A.V.: *Composite binders for effective mortars,* Scientific and practical conference dedicated to the 85th anniversary of Honored Scientist of the Russian Federation, Academician of RAASN, Doctor of Technical Sciences, Bazhenov Yuri Mikhailovich Belgorod, 2015.

[11] Alfimova, N.I.; Sheychenko, M.S.; Karatsupa, S.V.; Yakovlev, E.A.; Kolomatskiy, A.S.; Shapovalov, N.N.: *Features of application of high-mg technogenic raw materials as a component of composite binders*, Research Journal of Applied Sciences 9.11 (2014), S. 779-783.

[12] Lesovik, V.S.; Suleymanova, L.A.; Kara, K.A.: *Energy-efficient aerated concrete on composite binders for monolithic construction*, Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Building 3 (2012), S. 10-20.

[13] Volodchenko, A.N.; Lesovik V.S.: *Rheological properties of a gas-concrete mixture on the basis of non-traditional raw materials*, Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov 3 (2012), S. 45-48.

[14] Suleymanova, L.A.; Pogorelova, I.A.; Kondrashev, K.R.; Suleimanov, K.A.; Piriyev, Yu.S.: *Energy-saving aerated concrete on composite astringents*, Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov 4 (2016), S. 73-83.

[15] Lesovik, V.S.; Gridchin, A.M.; Elistratkin, M.Yu.: *Purposeful formation of the properties of materials due to the control of pore space parameters,* In the collection: Modern building materials, technologies and structures. Materials of the International scientific and practical conference dedicated to the 95th anniversary of the FGBOU VPO "The State Polytechnical University named after MD Millionshchikov". The Federal State Budget Educational Institution of Higher Professional Education "Grozny State Oil Technical University named after Academician M.D. Millionschikov "(FSBBOU HPE" GGNTU "), Grozny (2015), S. 234-242.

[16] Pospelova, E.A.; Elistratkin, M.Y.; Netsvet, D.D.: *Statistical analysis as an instrument for improving the quality of products from cellular concrete*, Applied Mechanics and Materials 670-671 (2014), P. 1624-1628.

[17] Yavruyan, Kh.S.; Kholodnyak, M.G.; Shuisky, A.I.; Stelmakh, S.A.; Shcherban, E.M.: *Influence of some prescription and technological factors on the properties of non-autoclaved aerated concrete,* Engineering Bulletin of the Don 38.4 (2015), S. 93-99.

[18] Suleymanova, L.A.: *Control of the formation of the porous structure of cellular concrete*, Vestnik Belgorod State Technological University V.G. Shukhov 2 (2016), S. 69-76.

[19] Strakhov, A.V.; Kalyuzhny, S.O.: *Formation of closed porosity in non-autoclaved aerated concrete*, Technical regulation in transport construction 2.16 (2016), S. 1-4.

[20] Suleimanova, L.A.; Suleimanov, K.A.; Pogorelova, I.A.: *Topology of pores in aerated concrete*, Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov 5 (2016), S. 100-105.

[21] Nguyen, T.T.; Oreshkin, D.V.: *A study of the structure of aerated concrete for the housing construction of Vietnam*, Scientific and Technical Herald of the Volga Region 3 (2014), S. 169-172.

[22] Bukhalo, A.B.; Nelyubova, V.V.; Strokova, V.V.; Sumin, A.V.: *Comparative evaluation of gas generators for the production of cellular concrete*, Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov 2 (2013), S. 42-45.

[23] Abdyraymov, Zh.A.; Melibaev, S.Zh.: *Influences of various additives on the technical properties of non-autoclaved aerated concrete*, Vestnik KSUSTA 1.51 (2016), S. 156-161.

[24] Deryabin, P.P.; Gerina, O.P.: *Reconstruction and technological features of aerocrete production,* In the collection: Development of road transport complex and building infrastructure on the basis of rational nature management. VII All-Russian Scientific and Practical Conference of SibADI of the SibAI (with international participation): conference materials (2012), S. 419-423.

[25] Kara, K.A.: *To the question of the technical and economic efficiency of non-autoclaved cellular concrete*, Regional architecture and construction 4.29 (2016), S. 20-27.

Ansprechpartner/ Autors:

Ph.D., Mikhail Y. Elistratkin
elistratkin.my@bstu.ru
Belgorod State University
University of Technology
named after V.G. Shukhov

308012, Belgorod

Krivenko, P.V., Guzii, S.G.

The effect of modifying additives on the modulus of elasticity and strength of adhesives based on an alkaline aluminosilicate binder

1. Indroduction

The performance characteristics of the glued wood structures are determined both by the properties and nature of the materials to be joined-substrate and adhesive, as well as by the complex of phenomena determining the gluing process. One of the qualitative indicators affecting the elasticity of the adhesive bond is the modulus of elasticity. Wood is characterized by a modulus of elasticity within 8-12 GPa, organic glues - 4-6 GPa, inorganic adhesives - up to 20 GPa. To expand the field of application of inorganic adhesives, it is necessary to reduce their value of the modulus of elasticity to the values of the modulus of elasticity of wood.
From the analysis of the properties of the double layer of atoms, one can obtain a formula for the modulus of elasticity, depending on the density of atoms in the power of $N_V^{4/3}$ and the parameter of repulsive forces [1]. The theoretical values of the elasticity modulus E are confirmed by experimental values on a large array of metals, dielectrics, and semiconductors. These considerations allow us to obtain a formula for the mechanical strength of elastic bodies, which depend on the product of the modulus of elasticity (Young's modulus) and the surface tension $E\gamma$. Theoretical values of the modulus of elasticity and its relationship with the strength of the adhesive bond are absent. Practical this omission can be realized by adding to the composition of aluminosilicate glue [2-7] additives of various nature that would contribute to the formation of an artificial stone with a modulus of elasticity close to the modulus of elasticity of wood.
The purpose of this work is to investigate the effect of additives on the reduction of the modulus of elasticity and the strength of the aluminosilicate binder.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

In order to choose the optimal binder composition the alkaline aluminosilicate binders of the $Me_2O\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ composition varying in ratios of constituent oxides as the following: $Na_2O/Al_2O_3=0.6...1.0$, $SiO_2/Al_2O_3=3.9...5.0$ and $H_2O/Al_2O_3=14...20$ have been chosen for the experiments.
The binding components were: metakaolin, soluble sodium silicate ($Ms=3.0$, $\rho=1400 \pm 10\ kg/m^3$). If necessary, sodium hydroxides and sodium silicate pentahydrate were added. Sodium lignosulfonate (SL), Agocel S 2000, Vinnapas® Ri551Z, trisodium phosphate decahydrate (TPD), carbamide and glycerin were used as modifiers.

2.2. Experimental Process

The effect of modifiers on modulus of elasticity in bending of the solidified binder of hardened bond was measured on the samples of birch veneer that were glued together along fibers, treated at 150 °C and tested as per EN 310.
Strength characteristics of the adhesive joints were determined as shear strength along fibers of the glued samples from pine as per GOST 16483.5.
Modulus of elasticity in bending and internal bond (tensile strength) of the adhesive – bonded particleboards and plywood were determined as per EN 310, density of the particleboards – as per EN 323.
The samples of wood board materials base of the alkaline aluminosilicate binders were tested for compliance with EN 312 requirements for particleboards and those of EN 636 for plywood.

3. Results and discussion

According to the data of [88], the difference between the theoretically calculated and experimental value of the elasticity modulus and the repulsive force parameter of the elements of the periodic system, calculated from formula (2), is tenths of a percent. Proceeding from this, the condition for the destruction of materials is determined by the conditions for the change in the energy of the body in the occurrence and propagation of cracks or other defects.
One can consider the ideal P_{id} and P_{real} strength (N/m^2) of solids. The ideal P_{id} and real P_{real} strength of solids are determined by the Polanyi-Smekal and Griffith equations:

$$P_{id} = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\delta}}, \quad P_{real} = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi l}}, \quad (1)$$

where E – Young's modulus; γ – surface tension; δ – the interatomic distance; l – length of the germinal crack, which begins to grow spontaneously at the P_{real} voltage.

In all these theories, the product of the Young's modulus of surface tension is used. It is possible to use the elasticity modulus formulas (2) and surface tension (4)

$$E = 2.3 \cdot 10^{-29} N_V^{\frac{4}{3}} \left((n+1) n^{\frac{n+2}{n-1}} - 2n^{\frac{3}{n-1}} \right), \quad (2)$$

where Nv – is the bulk density of atoms (the elastic modulus determined in the deformation region $r<r_0$ and $x<0$).

The volume density of the atoms is

$$N_V = -\frac{\rho}{m}, \quad (3)$$

where ρ – is the density of matter; M – weight of the molecule in units of atomic mass, $m=1.66 \cdot 10^{-27}$ kg – unit of atomic mass.

The formula for the energy of surface tension through the surface atomic density has the form

$$\gamma = 2.31 \cdot 10^{-28} N_S^{3/2} \frac{n-1}{2n}, \quad (4)$$

where Ns – is the surface atomic density, m^{-2}.

The product $E\gamma$ will be:

$$E\gamma = 5.31 \cdot 10^{-57} N_V^{\frac{7}{3}} \frac{n-1}{2n} \left((n+1) n^{\frac{n+2}{n-1}} - 2n^{\frac{3}{n-1}} \right), \quad (5)$$

Substituting this expression into formulas (1), we obtain formulas for the ideal and real strengths of solids:

$$P_{id} = 7.29 \cdot 10^{-29} N_V^{7/6} \sqrt{\frac{n-1}{n} \left((n+1) n^{\frac{n+2}{n-1}} - 2n^{\frac{3}{n-1}} \right) \frac{1}{\delta}}, \quad (6)$$

$$P_{real} = 7.29 \cdot 10^{-29} N_V^{\frac{7}{6}} \sqrt{\frac{n-1}{n} \left((n+1) n^{\frac{n+2}{n-1}} - 2n^{\frac{3}{n-1}} \right) \frac{1}{\pi l}}, .. \quad (7)$$

In formula (6), one can introduce a simplification of $\delta = l' N_V^{-1/3}$, or $\pi l = l' N_V^{-1/3}$, where l – is the crack length in relative units of the distance between atoms.

Introducing this simplification into the formula of ideal and real strengths, we obtain

$$P = 7.29 \cdot 10^{-29} N_V^{\frac{4}{3}} \sqrt{\frac{n-1}{n} \left((n+1) n^{\frac{n+2}{n-1}} - 2n^{\frac{3}{n-1}} \right)} \text{ (Pa)} \quad (8)$$

Depending on the bulk density of the N_V atoms, the ultimate strength is defined as $N_V^{4/3}$, also as the modulus of elasticity.

To obtain the exact value of the ultimate strength, it is necessary to introduce the relative crack length l' as a parameter and determine its value from a comparison of the experimental and theoretical values of the tensile strength. However, formulas (6) and (7) can be used to determine the strength factor δ, as deviations of the actual strength of substances from the ideal:

$$\delta = \frac{P(l')}{P(l'=1)} = \frac{1}{\sqrt{l'}}. \quad (9)$$

The strength factor varies from unity, $\delta=1$, when the real strength is equal to ideal, to $\delta=0$, $l' \gg 1$, when the deviation of the real strength from the ideal is significant.

In Table 1 and 2, and Fif.1 show the values of the modulus of elasticity and the strength factor of solidified modified aluminosilicate adhesives, calculated from formula (9).

Tab.1:

Comparison of the calculated values of the modulus of elasticity of modified aluminosilicate adhesives with the values obtained experimentally

Type of additive	Quantity of additive, %	$N_V^{4/3}$, m^{-3}	ρ, kg/m^3	n	E, GPa (theoretical)	E, GPa (experimental)
-	-	5.74	1600	1.01	20	19.2
SL	0.75	6.01	1599	1.01	16.8	16.4
Vinnapas Ri551Z	1.5	5.78	1600	1.01	10.9	11.2
Glycerin	1	6.01	1590	1.01	23.7	24.8
Agocel S2000	0.03	6.01	1600	1.01	15	14.9
Carbamide	1	6.23	1600	1.014	26	25.5
TPD	0.5	6.23	1599	1.016	26.5	26.2

Tab.2:

Strength factor of modified aluminosilicate adhesives

Type of additive	Quantity of additive,%	L, m	δ, %	Rcs, MPa
-	-	243	6.42	17.3
SL	0.75	247	6.36	17
Vinnapas Ri551Z	1.5	121	9.05	18.2
Glycerin	1	124	8.89	16.8
Agocel S2000	0.03	122	8.64	16.5
Carbamide	1	244	7.23	14.6
TPD	0.5	248	6.78	17.0

a) b)

Fig. 1. Samples of plywood based on alkali aluminosilicate binder after the bending strength test: a - plywood sample on the control composition of the binder (without additive) b - sample plywood binder with 1.5% Vinapass additive

4. Conclusions

Theoretical values of the modulus of elasticity and strength of solid bodies obtained in the present work are confirmed experimental values on a large array of aluminosilicate binder additives-modifiers.
It is established that the moduli of elasticity and strength of solidified aluminosilicate binders depend on the surface and bulk concentration of atoms, such as $N_S^{3/2}$ and $N_V^{4/3}$.
It has been established that after the addition of Agocel and Vinnapas modifiers in concentrations of 0.03 and 1.5% and curing of these compositions to the aluminosilicate binder, the theoretical and experimental values of the elastic moduli are the same in 1.29 - 1.33 and 1.71-1.83 times less than the values of the elastic modulus of the additive composition.
The introduction of the Vinnapas aluminosilicate binder in an amount of 1.5% contributes to a 2.01-fold decrease in the length of the cracks, an increase of 1.41 times the compressive strength in comparison with the no-additive composition.
The modifiers Agocel and Vinnapas were found to be the most effective ones for the production of particleboards: internal bond (bending strength) has increased by 26-40 %, swelling has decreased from 30 to 19 %.
The particleboards of Classes P1 - P3 for furniture and internal use meeting the requirements of EN 312 could be obtained.
The modifier Vinnapas was found to be the most effective ones for the production of plywood: tensile shear strength of lap joint has increased by 50 % and it was found to be water resistant one after immersion for 24 h in water meeting the EN 636–1 requirements.
Both types of the wood-based products are ecologically friendly (do not emit harmful substances during production and use and are health safety – “zero” emissions of formaldehyde).

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge financial support of the Ministry of Education and Science of Ukraine (Fundamental research project “Physico-chemical bases for regulation of structure formation process and properties of the mineral alkaline aluminosilicate binder as adhesive for the use in ecologically safety wood products for various use” (Reg. No 0117U004842)), COST FP1407, Forests, their Products and Services «Understanding wood modification through an integrated scientific and environmental impact approach» (ModWoodLife).

References

[1] Kustov, E.F., Kustov, M.E., Antonov, V.A.: Modulus of Elasticity, Surface Tension, Adhesion, Ideal and Real Strength of Solids. Journal of Technical Physics, 2017, Volume 87, Issue 4 p. 563-568.

[2] Krivenko, P.V., Mokhort, M.A., Vozniuk, G.V.: Inorganic Cements for Building Materials. Beiträge zur Baustoff-Forschung 2001. F.A.Finger-Institut für Baustoffkunde. Weimar (2001) 222- 228.

[3] Petranek, V., Guzii, S., Krivenko, P., Sotiriadis, K., Maňák, J. :Use of thermal insulating perlite composite materials based on geocement to protect technological equipment: J. Advanced Mat. Res. 860-863 (2014) 1342-1345.

[4] Sukhanevich, M. V., Guzii, S. G.: The effect of technological factors on properties of alkali aluminosilicate systems used for preparation of fireproof coatings: J. Refractories and Industrial Ceramics, 45(3) (2004) 217–219.

[5] Kryvenko, P., Kyrychok, V., Guzii, S.: Influence of the ratio of oxides and temperature on the structure formation of alkaline hydro-aluminosilicates, Eastern European Journal of Enterprise Technologies 5 (83) (2016) 40-48.

[6] Vozniuk, G., Kavalerova, E., Krivenko, P., Petropavlovskiy, O.: Physical and chemical properties of adhesives based on geocement for restoration and rehabilitation of building materials, J. Advanced Mat. Res. 688 (2013) 123-129.

[7] Krivenko, P., Petropavlovsky, O., Vozniuk, G.: Alkaline Aluminosilicate Binder for Gluing Wood Board Materials, Key Engineering Materials, Vol. 761, pp. 11-14.

Autors:

DSc(Eng) Pavel Krivenko
Scientific Research Institute for Binders
and Materials, Kyiv National University
of Construction and Architecture
Povitroflotskyi pr., 31, Kyiv 03037 Ukraine
pavlo.kryvenko@gmail.com

S. Researcher Sergii Guzii
Scientific Research Institute for Binders
and Materials, Kyiv National University
of Construction and Architecture
Povitroflotskyi pr., 31, Kyiv 03037 Ukraine
sguziy@ukr.net

Niyazova Sh.M., Kadyrova Z.R., Usmanov X.L.,Purkhaniddinov A.P.

Magmatic rocks of Uzbekistan-raw materials for heat-insulating materials

Abstract. *Chemico-mineralogical compositions and physicochemical characteristics of a number of magmatic rocks, in particular, andesibasalt, diabase, gabbro and basalts of various deposits of Uzbekistan, have been thoroughly researched in order to develop the composition of fibers of heat-insulating materials.*

Keywords: *magmatic rocks, chemico-mineralogical, physicochemical characteristics, andesibasalt, diabase, gabbro, basalt,* minerals, *heat-insulating materials.*

One of the main promising directions of the economy of Uzbekistan is the development of new energy-saving compounds and increasing the production of thermal insulation materials using energy-resource-saving innovative technologies. Therefore, the issue of production of thermal insulation materials based on local raw materials is very important today.

At the same time, it should be noted that in recent years, Uzbekistan has seen an intensive growth in the consumption of heat-insulating materials. Since the development of modern energy-saving technologies is impossible without the use of effective and affordable thermal insulation materials [1,2].

The creation and implementation of effective import-substituting energy- and resource-saving heat-insulating materials [3] and products based on local raw materials are coming to the forefront of the tasks to be solved. These tasks can be solved by developing new non-metallic natural resources for the production of heat-insulating materials for various purposes that will provide the domestic market, will help reduce imports and create export opportunities. In this regard, it is of great interest to develop compositions and technologies for obtaining heat-insulating materials based on igneous rocks of the Republic of Uzbekistan.

It is known [4,5] that magmatic rocks are rocks formed directly from magma (a molten mass predominantly of silicate composition), as a result of its cooling and solidification. Depending on the conditions of hardening, there are effusive (e.g. basalt, diabase, andesite, trachyte, liparite, etc.) and intrusive (poured into the earth's crust such as granite, gabbro, syenite, etc.) on the surface of the earth's crust.

According to expert estimates, as a result of geological prospecting [6] it is now determined that in our country there are huge reserves of natural mineral resources and

a sufficient number of various deposits of igneous rocks in the form of basalts, andizibazalts, diabase-porphyrites, gabbros, serpentinites , syenites and a number of others, which can be widely used for the production of heat-insulating materials for various purposes.

These rocks are classified according to the size of the crystals, texture, chemical composition or origin and to obtain fibers, high quality require different technological approaches and solutions. Therefore, it is necessary to develop criteria for the suitability of these rocks for the production of heat-insulating materials.

To develop effective compositions of heat-insulating materials based on local magmatic rocks of Uzbekistan, as basalts of Asmansay, gabbro Akchasay, diabase of Arvaten-Karakiy, andesibasalts of the Karakhtay deposits and other rocks with different content of basic melt-forming oxides were investigated.

The real, granulometric compositions and physicochemical characteristics of these investigated rocks are determined by methods of physical and chemical analysis.

The results of a comparative chemical analysis of different types of igneous rocks (basalts of Asmansay, gabbro Akchasay, diabase of Arvaten-Karakiy, andesibasalts of the Karakhtay) are given in Table 1.

Tab. 1:

The average chemical composition of various igneousrocks of the Republic of Uzbekistan

Rock types	Contents , mass %										LOI
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	
Basalt Asmansay	47,98	1,79	13,48	5,85	7,70	8,46	5,81	2,86	1,28	0,25	4,34
Gabbro Akchasay	46,62	1,37	18,94	7,29	4,89	12,37	9,00	2,45	2,74	1,02	1,87
Diabase Arvaten-Karakiy	43,89	1,28	16,19	8,48	2,68	10,87	9,20	1,56	2,41	0,38	3,36
Andesibasalt Karakhtay	45,56	3,50	15,17	6,18	8,90	6,07	4,87	2,58	0,66	0,15	4,84

The results of the analysis showed that the content of basic oxides fluctuates in the following values: in the composition of the investigated objects- SiO_2 - 43-47%;

Al_2O_3 - 13-19%; CaO - 6-12%; MgO - 4-9%; FeO - 2-9%; Fe_2O_3 - 5-9%; Na_2O - 2-3%; K_2O - 0.66-3% and TiO_2- 1.5-4%.

The phase composition of igneous rocks, in particular the basalts of Asmansay, gabbro of Akchasay, diabases of Arvaten-Karakiy and andesibasalts of Karakhtay deposit (Fig. 1), we used the X-ray diffraction analysis method on an X-ray diffractometer from Germany Bruker AXS D8-Focus, CuKb - Ni-filter, 40 kV, 40 mA, LynxEye192 bit array detector, 0.01 ° 2 scanning step and scan rate-0.05 seconds / step.

a)

b)

c)

d)

Fig.1: X-ray image of magmatic rocks

a) Basalt Asmansay, b) Andesibasalt Karakhtay, c) Gabbro Akchasay, d) Diabase Arvaten-Karakiy

Table 2 shows the results of X-ray phase analysis of samples of the above rocks, which consist mainly of minerals of quartz, illite, chlorite, albite, calcite and other minerals that are present in small amounts

Tab. 2:

Results of X-ray phase analysis of test samples by quantitative analysis methods

Sample Number	Quartz	Illite	Chlorite	Albite	Calcite	Amphibole
Basalt Asmansay	68.56	4.14	22.42	4.88	0,05	0,02
Andesibasalt Karakhtay	7.81	0,03	23.17	68.77	0.25	0,01
Gabbro Akchasay	1.32	0,02	2.19	91.89	1.42	3.17
Diabase Arvaten-Karakiy	14.30	1.48	61.07	22.59	0.56	0,01

In this paper, the results of X-ray diffraction studies of the chemical and mineralogical composition of andesibasalt, diabase, gabbro and basalt are presented (Fig. 2) for obtaining heat-insulating materials as the main raw material component. X-ray diffraction patterns of these igneous rocks give rise to diffraction reflections of quartz minerals (d = 0.424, 0.334, 0.245, 0.228, 0.212, 0.197, 0.181 nm); chlorite (d = 1.421, 0.710, 0.641, 0.586, 0.473, 0.376, 0.293, 0.256, 0.212 nm); feldspars - (d = 0.318, 0.293 nm); magnetite (d = 0.298, 0.252, 0.171, 0.157 nm); hydromica (d = 0.473, 0.402, 0.376, 0.366, 0.334 nm); calcite - (d = 0.302, 0.181 nm).

Conclusions: Thus, the experimental work carried out to determine the chemical and mineralogical composition gives grounds to believe that all the rocks under investigation correspond to the technological requirements for raw materials for the development of composition and production of mineral fibers according to GOST 31309-2005 [7], on the basis of which there are possibilities to produce heat-insulating materials for various purposes.

References

1. Kaminskas A. Yu. *Rational ways of development of manufacture and application of heat-insulating building materials // Questions of increase of industrialization and quality of construction*. Building materials (1989) 6, P..2-5.

2. Schiavoni S., Alessandro F.D., Bianchi F., Asdrubali F. *Insulation materials for the building sector: A review and comparative analysis*. Renewable and Sustainable Energy Reviews (2016) 62, P.988–1011

3. Jelle B.P. *Traditional, state-of-the-art and future thermal building insulation materials and solutions – properties, requirements and possibilities.* Energy Build (2011) 43, P. 2549–2563

4. http://uzgeolcom.uz/ru

5. http://www.mining-enc.ru/u/uzbekskaya-sovetskaya-socialisticheskaya-respublika

6. Gramenitsky, E.N. *Experimental and non-toxic petrology.* Gramenitsky E.N. Kotelnikov A.R, Batalova A.M. -M: Publishing house: The scientific world, (2000) P.426

7. GOST 31309-2005 Building heat-insulating materials on the basis of mineral fibers. General specifications

Information about authors

Niyazova Shokhista Mansuraliyevna – PhD student, laboratory “Chemistry of silicates”, Institute of general and inorganic chemistry Academy of Sciences of the Uzbekistan sindrella07@mail.ru

Kadyrova Zulaykho Raimovna - Dr. Chemical sciences, Professor, Head of laboratory “Chemistry of silicates”, Institute of general and inorganic chemistry Academy of Sciences of the Uzbekistan kad.zulayho@mail.ru

Usmanov Xikmatilla Lutfullayevich – Candidate of technical sciences, Senior researcher laboratory “Chemistry of silicates”, Institute of general and inorganic chemistry Academy of Sciences of the Uzbekistan

Purkhanitdinov Aman Purkhanitdinovich - Researcher laboratory “Chemistry of silicates”, Institute of general and inorganic chemistry Academy of Sciences of the Uzbekistan

INHALTSVERZEICHNIS

Band 1 / Band 2

Plenarvorträge *Plenary lectures*

PV 1 *Weger, D., Gehlen Ch., Lowke D.*
Additive Fertigung von Betonbauteilen durch selektive Zementleim-Intrusion

PV 2 *Hooton, R. D.*
Sulfate Attack on Concrete - Mechanism, Testing and Damage Prevention

PV 3 *Ludwig, H.-M.*
Nutzungspotentiale für Stahlwerksschlacken in der Baustoffindustrie

PV 4 *Müller, H.; Haist, M.*
Frostschädigung bei Beton - Kenntnisstand, neue Ergebnisse und künftige Prognosemodelle

PV 5 *Raupach, M.*
Die neue Instandhaltungs-Richtlinie des DAfStb

PV 6 *Schneider, M.*
Innovation and Technical Trends in Cement Production

Hauptvorträge *Main lectures*

n.e. HV 1 *Neubauer J.*
Towards Basic Understanding of Cement Hydration

HV 2 *Justnes, H.*
Concrete Reinforced with Aluminium Metal – Principles and Implications

HV 3 *Müller, M.; Hampel, Ch.*
Multi-functional Polymers for Increased Gypsum Board Production Efficiency

n.e. HV 4 *Fischer, H.-B.*
Zur Wirksamkeit von Fließmitteln

HV 5 *Lothenbach, B., Bernard, E., L'Hôpital, E.*
Calcium silicate hydrates and magnesium silicate hydrates

HV 6 *Kanchanason, V., Plank, J.*
C-S-H Formation via Non-Classical Nucleation from an Amorphous Precursor and its Transformation into C-S-H Foils

HV 7 *Möller, H.*
Farbmessung zum Verständnis von Struktur und Eigenschaften von Zementphasen und Calciumsilikathydrat

HV 8 *Heinz, D., Irbe, L.*
Stabilität von C-A-S-H-Phasen beim Sulfatangriff auf Beton

n.e. HV 9 *Scrivener, K.L.*
Developments in Limestone Calcined Clay Cements

HV 10 *Thienel, K.-Ch.*
Performance of calcined clays in mineral construction materials

HV 11 *Pedersen, M. T., Skibsted, J.*
Characterization of Ye'elimite and Calcium Sulfoaluminate Cements Incorporating Calcined Clays

HV 12 *Herbert Poellmann, University of Halle/Saale – Germany*
The determination of pozzolanity of different supplementary cementitious materials using various methods

HV 13 *Weichold, O., Puterman, M.*
Polymere und Beton - Eine wilde Ehe mit Potential

HV 14 *Möser, B.; Rößler, Ch.; Ludiwg, H.-M.*
Recent developments in analytical SEM techniques combined with focused ion beam to image the 3D nanostructure of cement-based materials

HV 15 *Schmidt-Döhl, F.*
Einblicke in die Zementhydratation mittels Infrarotspektroskopie

HV 16 *Janssen, D. J.; Shogren, R. G.; Vandenbossche, J. M.*
Concrete Recycling - where we are and where we still need to go

HV 17 *Wagner, J. P.*
Baustellenrelevante Betoneigenschaften – ein Weg zur Qualitätsverbesserung

HV 18 *Lohaus L.; Begemann, C.; Cotardo, D.; Schack, T.; Beyer, D.*
Robustheit - Schlüsselkompetenz für Hochleistungsbetone

HV 19 *Grosse, Ch. U.; Lieleg, O.; Malm F.*
Bio-modified mortar with hydrophobic and self-healing properties – development and testing

HV 20 *Krivenko, P.; Kyrychok, V.; Guzii, S.*
Protection of concrete from sulfate corrosion using self-healing alkaline aluminosilicate coatings

HV 21 *Lowke, D.; Dini, E.; Perrot, A.; Weger, D. Gehlen, Ch.; Dillenburger, B.*
Partikelbett 3D-Drucktechniken für den Betonbau – Möglichkeiten und Herausforderungen

HV 22 *Brouwers, H. J. H.*
Recipes for granular building materials, More with less

	HV 23	*Breitenbücher, R.* Oberflächenbearbeitung von frischen Betonflächen – potenzielle Bewertungsverfahren für den Frischbeton
	HV 24	*Winnefeld, F.; Hargis, C.W.; Steiner, S.; Kaufmann, J.; Borgschulte, A.; Marchi, M.; Allevi, S.; Lothenbach, B.* Carbonatisierungswiderstand von Mörteln auf Basis Calciumsulfoaluminatzement
	HV 25	*Dienemann, W.; Ben Haha, M.* Progress in the development of Ternocem – a belite ye´elimite ferrite cement
	HV 26	*Wolter, A.* Aspekte der Konstitution, Analytik und Performance von Portland-Kompositzement
n.e.	HV 27	*Bier, T. – Freiberg* Zusammensetzung und Eigenschaften von tenären Bindemitteln
	HV 28	*John, E.; Stephan, D.* C-S-H Keime zur Beschleunigung der Zementhydratation
n.e.	HV 29	*Gerdes, A. – Karlsruhe* Prävention im Bauwesen - vom Molekühl zum Bauwerk
	HV 30	*Osburg, A.; Vogt, F.; Hadlich, C.* Möglichkeiten und Herausforderungen der hochauflösenden Computertomografie in der Baustoffforschung
n.e.	HV 31	*Hübner, A., – Ellrich* Ausgesuchte Calciumsulfate für zementäre Systeme
n.e.	HV 32	*Götz-Neunhoeffer, F. – Erlangen* Deeper insight into hydration kinetics of calcium aluminate cement in different binder applications
n.e.	HV 33	*Trettin, R. – Siegen* Bedeutung und Wirkungsweise nanostrukturierter Zusatzstoffe für zementäre Hochleistungsbindebaustoffe
	HV 34	*Canonico, F.* Special binders as an alternative to Portland cement
	HV 35	*Bellmann, F.; Ludiwg, H.-M.; Stark, J.* Aktivierung von belitreichen Zementen
	HV 37	*Hünger, K.-J., Brigzinsky, M.* Zur Entwicklung eines alumosilicatischen Binders auf der Basis industrieller Reststoffe für den Bereich hochaggressiver Beanspruchungen
	HV 38	*Mechtcherine, V., Curosu, I.* Impaktsicherheit von Baukonstruktionen durch mineralisch gebundene Komposite – DFG Graduiertenkolleg 2250

HV 39 *Middendorf, B.*
Witterungsbeständige Gipsmörtel für die Bauinstandsetzung - vom Forschungsprojekt zum Einsatz in Außenbereichen von Bauwerken

HV 40 *Palzer, U.; Stanelle, K.; Müller, A.; Lipowsky, J.; Höchst, A.*
Materialforschung und Innovationen in der Ziegelindustrie

HV 41 *Vogt, St.*
Verspricht der Gegenlaufofen ein Energiewunder?

n.e. HV 42 *Scharfe, F. – Azendorf*
Putzmörtel mit Mikrohohlglaskugeln

HV 43 *Matschei, Th.; Baquerizo, L.*
New findings on the constitution of the AFt phase in Portland Cement

HV 44 *Lesovik, V.S.*
Geonik (Geomimetik) – theoretische Grundlage der Baustoffkunde

HV 45 *Chartschenko I. J., Alekseev V.A., Erofeev V.T., Pantschenko, A.I.*
Die Quellzemente für Spritzbetone im Tunnelbau

n.e. HV 46 *Wallevik, O.H. – Reykjavik, Island*
From Ecocrete to Vibration Free Stiff Concrete

n.e. HV 47 *Garrecht, H. – Stuttgart*
Mit immer feinstoff- und zusatzmittelreicheren Betongemischen in die Zukunft – Herausforderungen und Chancen des Mischens

HV 48 *Herrmann, A., Dehn, F.*
Stoffgesetze zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens von alkalisch-aktivierten Betonen und Geopolymerbetonen unter Kurzzeitbeanspruchung

HV 49 *Sowoidnich, T.; Bellmann, F.; Damidot, D.; Ludwig, H.-M.*
Determination of a new metastable C-S-H equilibrium curve from the analysis of ion concentrations during C3S hydration

HV 50 *Trümer, A.; Ludwig, H.-M.*
Herstellung frostsicherer Betone unter Verwendung calcinierter Tone als Zementhauptbestandteil

HV 51 *Milanesi, C.; Giaccio, G.; Falcone, D.; Giovambattista, A.; Zerbino, R.*
Alkali Silica Reaction in concrete: the Argentinian experience

Vorträge *Lectures*

1 Anorganische Bindemittel
1 Inorganic binders

10-02 *Paul, M.*
Entstehung von chromathaltigen Verbindungen im Klinkerherstellungsprozess

10-03 *Rößler, C.; Möser, B.; Ludwig, H.-M.*
Qualitative and quantitative chemical-mineralogical characterisation of Portland cement clinker by using analytical scanning electron microscopy

10-04 *Stutzman, P.E.*
Reference Materials and Proficiency Testing for Validating X-Ray Powder Diffraction Measurements of Cement Composition

10-05 *Kraft, B.; Link, T.; Bellmann, F.; Ben Haha, M.; Ludwig, H.-M.*
Produktion und Charakterisierung von Niedrigtemperatur Belitbindern (LTBB)

11-01 *Adolphs, J.; Georgi, N.; Kolesnikov, A.; Möllmer, J.; Rückriem, M.; Schreiber, A.*
Water Vapor Sorption and In Situ Determination of Swelling and Shrinkage of Hardened Cement Paste and Concrete

11-03 *Lipus, K.; Rickert, J.*
Modified sulfate resistance test method for cements

11-04 *Hartmann, F. A.; Meier M. R.; Plank, J.*
Wirksamkeit von Verzögerern in gealtertem Zement und reinen Klinkerphasen

11-05 *Rezvani, M.; Proske, T.; Hergert, C. Graubner, C.-A.*
Drying shrinkage behaviour of cement paste and concrete made with eco-friendly limestone-rich cements

11-06 *Scheffler, B.; Middendorf, B.*
Die Auswirkung der Sulfatträgerdosierung in Abhängigkeit der Feinheit der Hauptbestandteile von Mischzementen auf die Dauerhaftigkeit von Beton

11-07 *Schmid, M.; Kaden, R. Hust, R.; Walenta, G.*
A re-engineered Calcium Aluminate Cements for building chemistry products

11-08 *Scholten, T.; Ben Haha, M.; Wolter, A.*
Kinetik der thermischen Zersetzung sulfatischer Phasen

11-09 *Schulte Holthausen, R.; Raupach, M.*
Determination of porosity and pore size distribution in concrete by single-sided 1H NMR – From white cement pastes to grey cement mortars

11-11 *Unseld, J.; Wolter, A.*
Dass ich erkenne, was den Zement im Innersten zusammenhält – Analyse von Kompositzementen (Frei nach Goethes Faust)

11-12 *Giergiczny, Z.; Batog, M.; Synowiec, K.; Golda, A.*
Application of slag cement CEM III/B 42, 5L-LH/SR/NA with siliceous fly ash for construction of durable massive structures

12-01 *Scherb, S.; Beuntner, N., Köberl, M.; Thienel, K.-Ch.*
The early hydration of cement with the addition of calcined clay From single phyllosilicate to clay mixture

12-02 *Binde, J.; Ahlers, U.; Stephan, D.*
C-S-H-Keime zur Erhöhung der Frühfestigkeit flugaschehaltiger Zemente

12-03 *Bolte, G.; Zajac, M.; Ben Haha, M.*
Production optimization of composite cements with low environmental footprint

12-04 *Briki, Y.; Scrivener, K.; Ben Haha, M.*
Optimization of limestone addition in Portland cement

12-05 *Eisenreich, A.; Taquet, P;. Andreani, P-A.; Benevenuti, B.*
Impact amorphous content of Calcium Aluminate Cements on performance of a ternary binder

12-06 *Qoku, E.; Bier, T.A.*
Characterization of phase assemblage in ettringite-forming pastes as a function of calcium aluminate cement variation

12-07 *Füllmann, T.; van Weeren, H.; Witzke, T.*
XRD analysis of hydrated cements and cementitious systems using Rietveld analysis in combination with PONKCS

12-08 *Haist, M.; Divoux, T.; Krakowiak, K.; Müller, H. S.; Pellenq, R. J.; Ulm, F.-J.*
Mikrostruktuelle Mechanismen des Kriechens junger Betone

12-09 *Hlawatsch, F.; Juling, H.*
Systematische mikroskopische Untersuchung der Abbindeprozesse in flugstaubhaltigen Betonen

12-10 *Jansen, D.*
The early hydration of OPC studied by a complete mass balance approach: Combination of insitu XRD, heat flow calorimetry, ^{1}H-NMR and pore solution analysis

12-12 *Leinitz, S.; Schmidt, W.; Mota, B.; Crasselt, C.*
Einfluss der wässrigen Phase von Zementleim und Polycarboxylatethern auf die Rheologie und die frühe Hydratation von Zement

n.e. 12-13 *Lu, Z.c.; Kong, X.m.; Jansen, D.; Zhang, C.y.; Stephan, D.*
Effect of styrene-acrylate copolymer latexes with different charge properties on cement hydration

12-15 *Naber, C.; Bellmann, F.; Goetz-Neunhoeffer, F.; Neubauer, J.*
Pore solution chemistry and derived precipitation and dissolution rates during C_3S hydration

n.e. 12-16 *Nehring, J.; Neubauer, J.; Goetz-Neunhoeffer, F.*
Implications for OPC based binary systems from C_3S/CA hydration

12-17 *Ramírez-Caro, A., Mota, B., Artemeva, E., Pauli, J., Schmidt, W. and Resch-Genger, U.*
A Spectroscopic Study of the Superplasticizer Effect on Early Cement Hydration

12-18 *Salah Uddin, K. M.; Middendorf, B.*
Insight into the reactivity of different crystalline phases of C_3S during early hydration by atomistic approach

12-19 *Walbrück, K.; Witzleben, S.*
Untersuchungen zur Hydrophobierung von Miscanthus x giganteus für den Einsatz in Dämmstoffsystemen

12-23 *Witzleben, S.T.; Leiendecker, A.; Thelen, M.*
Untersuchungen zum Einfluss von chemischen Aktivatoren und Templaten auf die Zementhydratation

n.e. 12-24 *Xu, L.; Li, .; Peng, Y.; Wu, K.; Wang, P.*
Retardation effect of elevated temperature on the hydration of calcium sulfoaluminate cement clinker

12-25 *Isserstedt-Trinke, A.; Bellmann, F.; Stanek, T.; Link, T.; Ludwig, H.-M.*
Untersuchungen zur Kinetik der Belithydratation

13-01 *Arend, J.; Wetzel, A.; Middendorf, B.*
Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen zur Fließmitteladsorption und Korrelation zur UHPC-Rheologie

13-03 *Hecker, A.; Ludwig, H.-M.; Rößler, C.*
Effect of cellulose ethers on properties of different cement systems, part I: Characterization of starting materials and basic investigations on synthetic C3S

13-04 *Heisig, A.; Niggl, K.; Urbonas, L.; Heinz, D.*
Einsatz von getemperten Reststoffen aus der Kaolin-aufbereitung als puzzolanischer Zusatzstoff

13-05 *Herrmann, J.; Rickert, J.*
Influences of common temperatures on interactions between superplasticizers and cements with limestone or slag

13-06 *Partschefeld, St.; Osburg, A.*
Untersuchungen zum Einfluss von Stärke-basierten Fließmitteln auf die frühe Hydratation von Portlandzement

13-07 *Conte, T.; Plank, J*
Influence of polycarboxylate ether on the rheological behavior of alkali activated slag paste.

13-08 *Schmid, M., Sposito, R., Thienel, K.-Ch., Plank, J.*
Novel Zwitterionic Superplasticizers for Cements Blended with Calcined Clays

13-09 *Engbert, A.; Dinkel, M.; Plank, J.*
Biopolymers As Novel Accelerators For Alumina Cement

13-10 *Vo, M.L.; Plank, J.*
A Comparative Study of the Performance of Natural Rubber Liquid Latex and Natural Rubber Latex Powder in Cementitious Mortars

13-11 *Ilg, M.; Plank, J.*
Synthesis and Characterization of a Novel Kind of Superplasticizer with Jellyfish-Like Structure Based on Hyperbranched Polyglycerols

13-12 *Schmidt, W.; Olonade, K. O.; Tchetgnia Ngassam, I. L.; Mbugua, R.; Mwende, C.; Kühne, H.-C.*
Pflanzenbasierte Betonzusatzmittel für Hochleistungsbeton

13-13 *Schneider, J.; Partschefeld, S.; Osburg, A.*
Einfluss von verflüssigenden Zusatzmitteln auf die Rheologie und die mechanischen Eigenschaften von Metakaolin - basierten Geopolymeren

13-14 *Schröfl, C.; Mechtcherine, V.; Reichardt, M.; Secrieru, E.*
Neues zu superabsorbierenden Polymeren (SAP) in zementgebundenen Baustoffen

13-15 *Schwesig, P.*
Influence of modern clinker production process on superplasticizer interactions

13-16 *Takahashi, K.; Asamoto, S.; Sooriyaarachchi, H.; Bier, T.*
Reducing Effects of Shrinkage Reducing Agents on Early-age Shrinkage at High Temperature Conditions

13-19 *Wolf, J.J.; Jansen, D.; Goetz-Neunhoeffer, F.; Neubauer, J.*
The effects of lithium carbonate and tartaric acid on the hydration of a ternary C SA / OPC / anhydrite blend

14-01 *Abu Zeitoun, E.; Pritzel, C.; Sakalli, Y.; Trettin, R.*
Investigation of hydration of various mixtures of alpha and beta hemihydrat

14-02 *Dreuse, H.; Zier, H.-W.; Nowak, S.; Dovgun, M.; et.al.*
Zur praktischen Anwendung von Schaumgips

14-04 *Nowak, S.; Dovgun, M.; Dreuse, H.; Fischer, H.-B.*
Calciumsulfat-Bindemittel für Schaumbaustoffe zur Verwendung als Dämmstoff oder zur Mauerwerksverfüllung

14-06 *Pritzel, C.; Holder, A.; Trettin, R.*
Bildung von Anhydrit und totgebranntem Gips

14-07 *Riechert, C.; Fischer, H.-B.*
Hydratation puzzolanhaltiger Calciumsulfat-Komposit-Bindemittel

14-08 *Sakalli, Y.; Ogiemwonyi, C.; Pritzel, C.; Trettin, R.*
Beitrag zur Alterung von Halbhydrat

14-09 *Demmich, J.; Schmitt, H.*
Der Rohstoff Gips im Wandel der Zeit unter dem Gesichtspunkt erneuerbarer Energien

15-01 *Bullerjahn, F.; Boehm-Courjault, E.; Zajac, M.; Ben Haha, M.; Scrivener, K.L.*
Hydration of an iron solid solution of ye'elimite – Impact of mayenite

15-02 *Beyer, D.; Lohaus, L.; Cotardo, D.; Schack, T.*
Verarbeitbarkeit und Robustheit von Ökobetonen mit reduziertem Zementgehalt

15-03 *Dombrowski-Daube, K.; Sachl, J.*
Conflicting Effects of Alkaline Activated Concrete Mixture Composition on Strength and Durability

15-04 *Klische, M.*
Anwendung von CSA-Zement

n.e. 15-06 *Ruhkamp, W.; Wulfert, H.; Bätz, A.*
Loesche-Verfahren zur Herstellung von ultrafeinem Hüttensand

15-07 *Schade, T.; Wetzel, A.; Middendorf, B.*
Dauerhafte zementfreie Terrassenplatten auf Basis alkalisch aktivierter Bindemittel

15-08 *Scheydt, J. C.; Guckenhan, J.*
Untersuchung der Eignung von Geopolymeren für den Einsatz im landwirtschaftlichen Bauen

15-09 *Sun, Z.; Vollpracht, A.*
Geopolymerization of NaOH activated fly ash and metakaolin

n.e. 15-10 *Ushiro, M.; KAZUTO, T.; HORI, A.*
Chloride Ion Diffusion Behavior In Ordinary Portland Cement With $Cao \cdot 2Al_2O_3$

n.e. 15-11 *Uebachs, S.; Kleen, E.*
Entwicklung eines Ringspaltmörtels auf Geopolymerbasis mit hohem Sulfatwiderstand

15-12 *Wetzel, A.; Middendorf, B.*
Ultra-high performance alkali-activated Materials (UHPAAM)

n.e. 15-13 *Xhaferri, E.; Bier, Th. A.*
The effect of different temperature conditions on mechanical and micro structural properties of alkali activated slag

15-14 *Baščarević, Z.; Rakić, J.; Petrović, R.*
Possibility to use spent catalyst from fluid catalytic cracking process for geopolymer synthesis

Vorträge *Lectures*

2 Betone und Betondauerhaftigkeit
2 Concretes and Durability of concrete

20-01 *Begemann, C.; Cotardo, D.; Lohaus, L.*
Mischungsstabilität von Beton unter Rütteleinwirkung

20-02 *Chung, S.-Y.; Abd Elrahman, M.; Stephan, D.*
The effect of homogeneity of solid phases on the mechanical properties of foamed concrete evaluated using numerical approaches

n.e. 20-03 *David, G.A.; Juhart, J.; Mittermayr, F.; Krischey, E.; Krüger, M.*
Eco-concrete with high early-age strength using effective mineral fillers

20-04 *Decker, M.; Bauer, D.; Hilbig, H.; Heinz, D.*
Salt Migration in the Concrete Interfacial Transition Zone - Investigations with Laser Ablation-ICP-MS.

20-05 *Gerten, C.; Ehrenberg, A.; Breitenbücher, R.*
Optimierung des Säurewiderstands von hüttensandreichem Beton

20-06 *Höffgen, J. P.; Haist, M.; Malárics-Pfaff, V.; Reschke, T.; Fleischer, H.; Müller, H. S.*
Shear-friction behavior of non-reinforced concrete joints at low normal stresses

20-08 *Kränkel, T.; Hermerschmidt, W.; Albert, A.; Maier, L.; Hansmann, B.; Gehlen, C.; Müller, C.*
Entwicklung von Fließgrenze und Viskosität Leichtverarbeitbarer Betone während der Verdichtung – Einfluss auf das Entlüftungs- und Sedimentationsverhalten

20-09 *Reinhardt, H.W.; Müller, B.; Mielich, O.; Markert, M.; Wasel, D.; Ulsamer, P.*
Einfluss von Superabsorbern auf das Druckkriechen von Beton

20-10 *Onoue, K.; Tsutsumi, R.; Yanaginouchi, H.*
Crack nucleation and propagation in concrete using blastfurnace slag sand subjected to compressive loading

20-11 *Patzelt, M.; Erfurt, D.; Heinrich, U.; Ludwig, H.-M.*
Computergestützte Bildanalyse zur quantitativen Bestimmung von Rissen in Betondünnschliffen / Computer-aided image analysis for the quantitative determination of cracks in concrete thin sections

20-12 *Pfingsten, J.; Rickert, J.*
Bestimmung der Zusammensetzung von erhärtetem Beton

20-13 *Remus, R.; Rößler, C.; Ludwig, H.-M.*
Power ultrasound-assisted concrete production – workability, strength development and durabilty

20-14 *Schack, T.; Begemann, C.; Beyer, D.; Lohaus, L.*
Farbtonunregelmäßigkeiten im unteren Wandbereich an Sichtbetonflächen – Interaktion zwischen betontechnologischen und bauverfahrenstechnischen Einflüssen

20-15 *Severins, K.; Müller, Ch.; Reformat, M.; Ludwig, H.-M.*
Granulometrische Einflüsse von Zementen auf die Dauerhaftigkeit von Beton

20-16 *Spörel, F.*
Anwendung eines Prüfverfahrens zur Ermittlung der Sedimentationssensibilität von Rüttelbeton

20-17 *Weisheit, S.; Zier, H.-W.*
Möglichkeiten der Wärmerückgewinnung in der Betonfertigteilherstellung

20-18 *Röser, F.; Koenders, E.A.B.*
Zu ein versuchsbasiertes Hydratationsmodel
Towards an experiment-based hydratationsmodel

21-01 *Kalthoff, M.; Gilleßen, F.; Raupach, M.; Schmidt, S.; Kiesewetter-Marko, C. Brecher, C.*
Einfluss der Prüfkörpergeometrie auf das Zugtragverhalten von zementgebundenen Betonen

21-02 *Martirena, F.; Valdes, E.; Diaz, E.; Scrivener, K.*
Preliminary Assessment of Durability of Concrete made using Calcined Clay-Limestone Cement as Binder

21-03 *Otto, C.; Lohaus, L.*
Entwicklung einer zeiteffizienten Prüfmethodik für Ermüdungsversuche an Beton

n.e. 21-04 *Piotrowski, S.; Wetzel, A.; Middendorf, B*.
Feuerfestbetone: Neues Anwendungsgebiet für zyklisch-thermisch stabile Ultra-Hochleistungsbetone?

21-05 *Simon, S.; Selleng, C.; von Werder, J.; Meng, B.*
Einfluss der thermischen Behandlung auf die Phasenentwicklung und die Eigenschaften von UHPC

21-06 *Wassmann, K.; Lunk, P.*
Ultrahochleistungs-Faserbeton – Regelungen im Schweizer SIA-Merkblatt 2052 und aktuelle Anwendungen

21-07 *Wolf, M.; Rüther, N.*
Permeability of UHPC mixtures and their possible use for storage tanks

22-01 *Cotardo, D.; Lohaus, L.; Schack, T.; Begemann, C.;*
Zur Pumpstabilität von Beton – Steuerung des Entwässerungsverhaltens von Beton unter hohem Druck

22-02 *Secrieru, E.; Mechtcherine, V.*
Zielsicheres Pumpen moderner Betone

23-03 *Bošnjak, J.; Sharma, A.; Grauf, K.*
Temperature-dependent behavior of fiber reinforced concrete

	23-04	*Sharma, A.; Bosnjak, J.; Aravindhan, C.P.* Thermal degradation of bond between steel and steel fiber reinforced concrete
n.e.	23-05	*Krischey, E.; Juhart, J.; David, G.A.; Krüger, M.* Dauerhaftigkeit optimierter Textilbetone für Instandsetzungsmaßnahmen von Verkehrsbauten in Österreich
	23-06	*Dietrich, J.; Hoivik, N.; Märten, A.; Wagner, E.; Greiner, C.; Bergan, P.* Spezialbeton für die Hochtemperatur-Wärmespeicherung
	23-09	*Chartschenko, I.J.; Bazhenov, D.A.; Kharchenko, A.I.; Rimshin, V.I.* Die Struktur und die Eigenschaften der multifunktionalen feinkörnigen Betons mit ausgeglichen Zusammenziehen
	23-10	*Klein, N.; Kränkel, T.; Gehlen, C.* Prüfung von Waschbeton mit der Prüfanlage Wehner/Schulze
	23-11	*Lindner, M.; Vanselow, K.; Gelbrich, S.; Kroll, L.* Stahlfreie Betonfertigteile mit gekrümmter und linearer faserbasierter Stabbewehrung
	23-12	*Schäffel, P.* Neue Ansätze zur Vermeidung einer schädigenden AlkaliKieselsäure-Reaktion (AKR) in Beton für Fahrbahndecken
	23-13	*Schneider, K.; Michel, A.; Liebscher, M.; Terreri, L.; Hempel, S.; Mechtcherine, V.* Mineralisch basierte Tränkungen für hochtemperaturbeständige Carbon-Bewehrungselemente
	23-14	*Yan, L.B.* Use of FRP as confining material to improve recycled aggregate concrete properties
n.e.	24-01	*Krauss, H.-W.; Budelmann, H.* Beton - der formbare Werkstoff für die digitalen Bauverfahren der Zukunft
	24-02	*Heine, S.; Ludwig, H.-M.* Additive Fertigung von textilbewehrten Bauteilen im Extrusionsverfahren - Rezeptentwicklung
	24-03	*Hirsch, T.; Stephan, D.* Modification of Properties of Cement at Early Age for Application in 3D Printing
	24-05	*Nolte, N.; Varady, P.A.; Krauss, H.-W.; Lowke, D*. Schichtenverbund bei der additiven Fertigung - Einflussgrößen und Verfahrensvergleich
	25-01	*Göbel, L.; Bos, C.; Schwaiger, R.; Osburg, A.* Korrelationen zwischen mikroskopischen und makroskopischen mechanischen Eigenschaften von polymermodifiziertem Beton
	25-02	*Schulenberg, D.; Schmidt-Döhl, F. M.* Osmotische Prozesse in mineralischen Baustoffen

25-03 *Waldvogel, M.; Zurbriggen, R.; Berger, A.; Herwegh, M.*
Evidences for Strain Localization on Surfaces of Waterproofing Membranes – A link between Structures and Mechanics

25-04 *Wang, R.; Li, L.; Wang, P.M.*
Function of polymers in calcium sulfoaluminate cement mortar

25-05 *Wang, R.; Zhang, S.K.; Xu, L.L.; Wang, P.M.*
Effect of cellulose ethers on properties of different cement systems, part II: fresh and hardened mortar properties

26-02 *Breitenbücher, R.*
AKR unter kombinierten Einwirkungen –Gesamtüberblick über die DFG-Forschergruppe FOR 1498

26-03 *Fischer, K.; Urbonas, L.; Heinz, D.*
Freisetzung von Alkalien und Silicium aus Gesteinskörnungen - Beitrag zur AKR in Beton?

n.e. 26-04 *Giebson, C.*
AKR unter kombinierten Einwirkungen - Lösekinetik von Gesteinskörnungen

26-05 *Hermerschmidt, W.; Böhm, M.; Müller, C*
Untersuchungen zum Einfluss des Sandes und der Prüflösung auf das Dehnungsverhalten von Betonen in AKR-Prüfverfahren

26-07 *Matthes, W.; Cuchet, S.*
Sulfate resistance testing of mortars and concretes containing ground granulated blast-furnace slag with different alumina content

26-08 *Iskhakov, T.; Timothy, J.J.; Meschke, G.*
Mehrskalenmodellierung von AKR-induzierter Schädigung in Betonbauteilen

n.e. 26-09 *Müller, B.; Mielich, O.; Reinhardt, H.W.; Wieland, M.*
Mechanische Betoneigenschaften von AKR-geschädigten Fahrbahndeckenbetonen

26-10 *Przondziono, R.; Breitenbücher, R.*
AKR unter kombinierten Einwirkungen – Wie beeinflussen zyklische Beanspruchungen die Degradation und den Alkalieintrag in Beton

26-11 *Weise, F.; Krütt, E.; Meng, B.*
AKR unter kombinierten Einwirkungen –Rissbildungs- und Transportmechanismen

26-12 *Wiedmann, A.; Kotan, E.; Müller, H.S.*
AKR unter kombinierten Einwirkungen – Schadensrisiko und Schadensentwicklung in Betonfahrbahnen

27-01 *Haufe, J.; Vollpracht, A.*
Testing the sulfate resistance of concrete by tensile strength measurements

27-02 *Wagner, M.; Beddoe, R. E.; Urbonas, L.; Heinz, D.*
External Sulfate Attack on an OPC-GGBS Binder System: Effect of Aluminum Content and Sample Geometry

28-01 *Irbe, L.; Beddoe, R. E.; Hilbig, H.; Heinz, D.*
Stabilität von C-A-S-H-Phasen beim Säureangriff auf Beton

28-02 *van der Wegen, G.; Lichtmann, M.; Polder, R.*
Beton mit hohem Chlorideindringwiderstand

28-03 *Proske, T.; Steiner, S.; Graubner, C.-A.*
Diffusion of CO2 and water vapor in clinker-reduced concretes

28-04 *Thiel, C.; Schön, A.; Gehlen, C.*
Einfluss der CO2-Permeation auf die Carbonatisierung zementgebundener Baustoffe

29-01 *Feldrappe, V.; Ehrenberg, A.*
Der Einfluss der Vorlagerung auf das Abwitterungsverhalten von Beton beim CDF-Test

29-02 *Müller, M.; Ludwig, H.-M.*
Neue Modelle für den Frost-Tausalz-Angriff auf Beton

n.e. 29-03 *Kurdowski, W.*
Changes of the Interfacial Transition Zone of steel bars and cement matrix in the old reinforced concrete

Vorträge *Lectures*

3 Wandbaustoffe / Bauwerkserhaltung / Recycling
3 Walling materials / Construction maintenance / Recycling

30-01 *Goncharov, Yu.A.; Dubrovina, G.G.; Shnypko, S.D.*
Efficiency of using gypsum materials for sound and noise insulation of premises

30-02 *Flohr, A.; Vogt, F.; Osburg, A.*
Instandsetzung und –haltung historischer Betonkonstruktionen

n.e. 30-03 *Kämpfer, W.; Ganassi, C.; Schönbächler, P.*
Hochleistungsmörtel für die Instandsetzung chemisch beanspruchter Stahlbetonbauwerke in der Trinkwasseraufbereitung

30-04 *Vogt, F.; Flohr, A.; Schirmer, U.; Osburg, A.*
Methoden zur Entwicklung und Applikation innovativer, funktionaler Materialien für die Bauwerksinstandsetzung – nuBau-Transfer

30-05 *Zier, H.-W.; Dreuse, H.*
Gips im Mauerwerk – Der innere Angriff mit Injektionen?

32-01 *Hesky, D.; Hohmann, M.; Palzer, U.*
Metaton – Grundlage energieeffizienter Herstellungsverfahren für Wandbaustoffe

32-02 *Eppner, A.; Palzer, U.*
Mineralogie baukeramischer Werkstoffe

33-01 *Eden, W.*
Aktuelle Forschungsergebnisse zur KalksandsteinProduktionstechnik

n.e. 33-02 *Sachl, J.; Dombrowski-Daube, K.; Kraft, M.; Fröhlich, P.*
100 % reststoffbasierte, geschäumte, mineralisch gebundene Dämmstoffe

34-01 *Abd Elrahman, M.; Chung, S.-Y.; Sikora, P.; Stephan, D.*
Investigation on the effect of filler type on the properties of ultra-lightweight foamed concrete

34-02 *Górecka, E.; Łaskawiec, K.*
Characterization of ashes from thermal power plants employing ammonia injection and the assessment of their application to concrete production.

34-03 *Rüther, N.; Keilholz, M.; Wolf, M.; Yan, L.*
Entwicklung eines Leichtbetons mit Zuschlägen aus Buchenholz

34-04 *Schreiner, J.; Jansen, D.; Ectors, D.; Volkmann, S.; Goetz-Neunhoeffer, F.; Neubauer, J.;*
Advanced domain morphology analysis of portlandite and tobermorite during the production of autoclaved aerated concrete

34-05 *Tajra, F.; Abd Elrahman, M.; Stephan, D.*
Cold-bonded lightweight aggregate with core-shell structure: production, curing, and utilization in concrete

34-06 *Umbach, C.; Lorenz, P.; Wetzel, A.; Fehling, E.; Middendorf, B.*
UHPC-Schaumbeton-Hybridwandelemente: Zukunftsweisende mineralische Verbundsysteme für den Betonfertigbau

34-07 *Zach, J.; Sedlmajer, M.; Novak, V.; Bubenik, J.*
Utilization of lightweight aggregate based on foam glass in lightweight concrete with extremely low density

35-01 *Neubauer, J.; Breckwoldt, J.; Hild, A.; Wagner, A.*
Synthesis and Performance of Crosslinked Cellulose Ethers in Gypsum Plaster

37-01 *Scheidt, J.; Breit, W.; Böing, R.*
BMBF-Verbundforschungsprojekt R-Beton – Gesamtprojektstruktur und Ergebnisse aus dem Projektschwerpunkt Beton

37-01 *Severins, K.; Müller, Ch.;*
R-Beton - Ressourcen schonender Beton (Teil 2) Verwendung von Brechsanden in der Zementherstellung

37-01-04 *Knappe, F.; Reiners, J.; Vollpracht, A.*
Ganzheitliche Bewertung von R-Beton – Ökobilanzen, Lebenszyklusbetrachtung, Umwelt

37-02 *Hlawatsch, F.; Küstermann, R.; Kropp, J.*
Leichter Schaumstein aus groben Porenbetongranulaten

37-03 *Hoffmann, C.; Jacobs, F.; Lunk, P.*
Bauen im Kreislauf - Recyclingbeton in der Schweiz

n.e. 37-04 *Jungmann, A.; Wulfert, H.; Bätz, A.*
Selektive Zerkleinerung Von Altbeton Und Rückgewinnung Der Betonbestandteile In Einem Mahl-Trocknungsprozess Unter Verwendung Einer Loesche-Vrm In Verbindung Mit Geeigneter Sortiertechnik

37-05 *Liebezeit, S.; Müller, A.; Leydolph, B.; Palzer, U.*
Mikrowelleninduziertes Grenzflächenversagen zur Trennung von Materialverbunden

37-06 *Martirena, F.; Lichtblau, S.; Middendorf, B.; Linsel, S.*
Improvement of the Coarse Fraction of Recycled Concrete Aggregate to Produce a Durable Concrete Made Entirely with Recycled Aggregates

37-07 *Weimann, K.; Adamczyk, B.*
Ökobilanzielle Bewertungen von Abbruch- und Aufbereitungsverfahren als Grundlage für ein optimiertes Baustoffrecycling

n.e. 37-08 *Wulfert, H.; Ludwig, H.-M.; Ruhkamp, W.; Möser, B.*
Mobilisierung von hydraulisch aktiven Phasen in BOF-Schlacken durch Herstellung von hochfeinem Material

37-09 *Linß, E.; Garten, D.; Karrasch, A.; Kuritcyn, P.; Anding, K.*
Analyseverfahren zur automatisierten Qualitätssicherung für rezyklierte Gesteinskörnungen auf Basis hyperspektraler Bildinformationen im VIS und NIR

37-10 *Schnell, A.; Rübner, K.; Ihlenfeldt, T.; Vöge, M.; Ludwig, H.-M.*
Leichtbetone mit Recycling-Granulaten aus Mauerwerkbruch-Ton-Mischungen

37-11 *van de Wouw, P.M.F.; Florea, M.V.A.; Brouwers, H.J.H.*
Influence of Distribution Modulus and MSWI Bottom Ash Aggregate Replacement on Zero-Slump Concrete Mix Design

Poster *Lectures*

1 Anorganische Bindemittel
1 Inorganic binders

n.e. P 1.01 *Iskandarova, M.; Begjanova, G.B.; Urazmatova, Kh.X.; Endrzheevsky, V.V.*
Technologies Of Manufacture Of Three Kinds Of Portlandcement With A New View Of The Active Mineral Supplement- "Fosfozol" In Uzbekistan

P 1.02 *Lörke, P.*
Besonderheiten der Mineralbildung in Abhängigkeit von der Rohgemisch-Feinheit

P 1.03 *Lörke, P.*
Herstellung von Alinitzement und Buntmetallkonzentrat aus bisher schwer aufbereitenden Rohstoffen

P 1.04 *Pritzel, C.; Kakar, F. M.;*
Vergleich verschiedener Ätzmedien für die Klinkermikroskopie

n.e. P 1.05 *Atabaev, F.B.; Iskandarova, M.*
Technological Aspects Of Obtaining Clinkers And Additional Cements Using Waste Mining Industry Wastes

P 1.06 *Galluccio, S.; Pöllmann, H.*
Studies on the influence of different flourine minerals portions on the mineral composition of belite-fluoroaluminate cements

P 1.08 *Khozin, V.; Khokhryakov, O.; Baishev, D; Kashaev, E.*
Low-water demand cements – a reliable way for CO_2 emission reduction

P 1.09 *Krivoborodov, Y. R.; Samchenko, S.V.*
Minerals of expansive and non-shrinkage sulphomineral cements

P 1.10 *Kropyvnytska, T.; Ivashchyshyn, H.; Kotiv, R.*
Performance of low-carbon composite cements containing granulated blast furnace slag, zeolite and limestone

n.e. P 1.11 *Mukhiddinov, D.D., Iskandarova, M.*
Properties Of Portlandcement Compounds With Microsilica Additive And High-Silica-Temperated Additives.

P 1.12 *Samchenko, S.V.; Krivoborodov, Yu.R.*
Properties of aluminate cement based on alumina-containing slag

P 1.13 *Secheyko, P.; Beddoe, R.E.; Urbonas, L.; Heinz, D.*
Kalksteinreiche Bindemittelleime mit reduziertem Klinkeranteil – Einfluss der Packungsdichte von Korngemischen auf die Gefügebildung

n.e. P 1.14 *Barbanyagre, V.D.; Khudyakova, T.M.; Gapparova, K.M.*
Production of a rapid-hardening low-basic clinker by short-term high-temperature alloying

P 1.15 *Usherov-Marshak, A.*
IBAUSIL – a mirror of progress in the chemistry and technology of building materials (through the example of reports of the Kharkov school of concrete science)

P 1.16 *Chepurna, S. M.; Plugin, A. A.; Borziak, O. S.*
Structure formation of cement stone in the presence of fine-grained calcite

P 1.17 *Chelouah, N.; Meziani, M.; Amiri, O.; Leklou, N.*
Blended cement hydration assessment by thermogravimetric analysis and isothermal calorimetry

P 1.18 *Garkavi, M.; Fisher, H.-B.; Abdrakhmanova, R.; Artamonov, A.; Kolodezh-naya, E.; Khudovekova, E.; Hripacheva, I.; Abdrakhmanov, R.; Nefedjev, A.*
Functional fillers for composite structural materials

P 1.19 *Derevianko, V.; Kondratieva, N.*
Nanomodification of mineral binders of the system CaO SO_3 H_2O

P 1.20 *Logvinkov, S.M.; Shabanova, G.N.; Shumejko, V.N.*
Hydration with concomitant ammonia emission in system Portland cement – $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ weak solutions

n.e. P 1.21 *Mankeevich, Ya.V.; Kossov, D. Yu; Nefed'ev, A.P.; Kardoumian, G.S.*
The effect of functional additives on self-stress and linear deformations of fine-grained concretes

n.e. P 1.22 *Manninger, T.; Jansen, D.; Neubauer, J.; Goetz-Neunhoeffer, F.*
The impact of different additives on the hydration of a CA-cement

n.e. P 1.23 *Morozova, N.; Maisuradze, N.; Khozin V.*
Investigation of linear deformations and strength of composite gypsum stone of white color

P 1.24 *Lesovik, V.S.; Mechtcherine, V.; Popov, D.Ju.; Tolstoy, A.D.*
Kompositionsbindemittel für Textilbton

P 1.25 *Potapova, E.; Zyryanov, M.; Dmitrieva, E.*
Comparison of test methods to assess pozzolanic activity

P 1.26 *Potapova, E.; Korchunov, I.; Perepelicina, S.*
Influence of plasticizing additives on the properties of cement

n.e. P 1.27 *Setina, J.; Juhnevica, I; Gulbe, L.*
The different shale ash in construction materials

P 1.28 *Usherov-Marshak, A.V.; Kabus, A.V.; Rachkovskyi, A.V.*
Concrete admixtures – functionality and compatibility with cement. Quantitative evaluation

P 1.29 *Bekmansurov, M.R.; Iakowlev, G.I.; Gordina, A.F.; Fischer, H.-B., Zykin, D.A.; Karpova, E.A.; Ambaryan A.M.*
The researching of complex binders based on calcium sulfate and crushed gas silicate concrete

P 1.30 *Plugin, A.A.; Fischer, H.-B.; Borziak, O.S.; Iefimenko, A.S.*
Increasing the Water-Resistance of Gypsum Materials Using Polydisperse Mineral Additives

n.e. P 1.31 *Chernysheva N. In.; Lesovik, V. S.; Drebezova M. Yu.; Shatalov, S. V.; Mishchenko A. S.*
Dry Mixes With The Use Of Kgv To 3D Additive Technologies-In-Place Forms

P 1.32 *Yakovlev, G.I.; Tulegenova, A.V.; Pervushin, G.N.; Keriene, J.; Gordina, A.F.; Bazhenov, K.A.; Ali Elsayed Elrefaei*
Multifunctional Admixture Used for Activating Fluoroanhydrite

P 1.33 *Polyasnkikh, I.S.; Yakovlev, G.I.; Gordina, A.F.; Gumenyuk, A.N.; Drohitka, R.; Urhanova, L.A.*
Compositions based on industrial sulfur sol for gypsum materials

n.e. P 1.34 *Khaliullin, M.I.; Faizrakhmanov, I.I.*
The influence of ground limestone additives on the properties of composite gypsum binder

P 1.35 *Lyashenko, T.; Kersh, V.; Kolesnikov, A.*
Heat-insulating gypsum composite: modelling the influence of composition on pore structure

P 1.36 *Talipow N. H., Irismetow H.E., Tulaganow A.A., Nigmatow S.S., Tojiew I.I.*
Mechanismus der Bildung des $\alpha\text{-}CaSiO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ im Prozess der hydrothermalen Bearbeitung des Kalziumsulfat-Doppelhydrats

P 1.37 *Tulyaganov, A.; Khodjayev, N.; Saydullayev, A.*
Unburning Alkaline Binders Based On Diabase-Pyroxenite

P 1.38 *Sycheva, L.I.; Levashova, A.K.*
Effect of mechanoactivation on the properties of anhydrite binder out of phosphogypsum

n.e. P 1.39 *Tulaganov, A. A.; Mukhamedbaev, A. A.; Atadjanov, Sh.Y.; Mukhamedbaeva, M.A.*
Zemente mit reduziertem Portlandzementklinker

P 1.40 *Harcenko, I.Ja.; Baschenow, M. I.; Harcenko, A.I.; Khozyin, W.G.*
Nanomodifizierte Injektionsbindemittel für Bodenverfestigung

P 1.41 Firdous, R.; Stephan, D.; Jin, Y.
Investigation of Rhenish and Bavarian Trass as Geopolymer Precursor

P 1.42 *Grishin, A.; Panchenko, A.; Harchenko, I.;*
Fine Composite Binder for Soil Strengthening Using Injection Method

P 1.43 *Harchenko, I.; Sugkoev, Z.; Israfilov, K.; Jakowlew, G.*
Alkalischlackenbindemittel für Hochdruckinjektion des Bodens

n.e. P 1.44 *Jin, Y.; Stephan, D.*
Effect of malic acid and calcium formate on Workable Time and Strength for Alkali Silicate Activated Slag Mortar

n.e. P 1.45 *Borg, R. P.; Vaičiukynienė, D.; Kielė, A.*
An alkali-activated waste silica and calcium carbonate composition

P 1.46 *Korohodska, A.N.; Devyatova, N.*
Phase formation processes of alumochromite cement clinkers

P 1.47 *Puchka, O.V.; Lesovik, V.S.; Vaysera, S.S.*
Acoustic materials used of technogenic raw material

P 1.48 *Lesovik, V. S.; Lashina, I.V.; Milkina, A. S.; Ermolaev, A. E.; Lomov, M.I.*
Composites for the protection of the human environment

P 1.50 *Schöbel, S.; Neuroth, M.; Wolter, A.*
Der Gyrator – Ein Gerät zur Probenpräparation mit geringen inneren Spannungen am Beispiel von Braunkohlenflugaschen

P 1.51 *Svensson, K., Neumann, A., Pöllmann, H., Menezes, F., Lempp, C.*
Quantitative evaluation of the carbonation of Wollastonite

n.e. P 1.52 *Rakhimbaev, S. M.; Tolypina N. M.*
The Increased Corrosion Resistance Of Cement Systems Based

On The Theory Of Mudding

P 1.53 *Ufermann-Wallmeier, D.*
Einfluss der Rezepturparameter auf wesentliche Eigenschaften eines hochfließfähigen alkalisch aktivierten Bindemittels

n.e. P 1.54 *Vaiciukyniene, D.; Bocullo, V.; Vaičiukynas, V.; Daukšys, M.;* Nizevičienė, D.; Bistrickaitė R.
Effect of sulphur slime on the properties of alkali activated fly ash

P 1.56 *Sanytsky, M.; Kropyvnytska, T.; Geviuk I.*
Design of Multimodal Quaternary Portland-Composite Cements with High Early Strength

P 1.58 *Murtasajew, S.-A. Yu.; Nakhaev, M.R.; Hartschenko I. Ya.*
Highly fine-dispersed binders with a filler of a different nature for the injectable solidification of structurally unstable soil

P 1.59 *Murtasajew S.-A. Y.; Salamanowa M. S.*
Clinker-free binders based on finely dispersed mineral components

P 1.60 *Liu, X.P., Zhao, Y.J., Yang, F., Chen, B., Wang, P.-M., Robinson, I.*
Application of serial block-face scanning electron microscope to characterize the 3D microstructure of tricalcium silicate particles

P 1.61 *Gots, V. I.; Lastivka, O. V.; Volynska, E. V.*
Utilization of the flotation waste of gold-containing ore in alkali-activated cements

P 1.62 *Skripkiunas, G.; Karpova, E.; Macijauskas, M.; Yakovlev, G.*
The investigation of Multi-Walled Carbon Nanotubes dispersions and its influence on the cement systems

P 1.63 *Bauer, O.; Wolter, A.*
Bestimmung des Sulfit-/Sulfatverhältnisses in Absorbentien aus der trockenen Rauchgasreinigung mittels STA-MS

P 1.64 *Runova, R.F.; Rudenko, I.I.; Konstantynovskyi, O.P.; Lastivka, O.'V.*
Plasticizing effect of surfactants in mortars and concretes based on alkali-activated cements

P 1.66 *Bakhramov, O.B.; Samigov, N.A.; Fischer, H.-B.; Sattorov, Z.M.*
Feuchtegehaltuntersuchung an Calciumsulfat-Estrich mit lichtoptischen Feuchte-Sensoren

P 1.67 *Petropavlovskaya, V.; Novichenkova, T.; Buryanov, A.; Petropavlovskii, K.*
Influence of activated of peat ash on the properties of cement

P 1.68 *Samigov, N.A.; Jalilov, A.T.; Karimov, M.U.; Samigov, U.N.; Samigova, G.B.*
Physicochemical structure formation of cement composition with new complex chemical additives of "Relaxol" series

P 1.69 *Samigov, N.A.; Jalilov, A.T.; Nurkulov, F.N.; Siddikov, I.I.; Samigov, U.N.; Samigova, G.B.; Jumaev, S.K.*
Structure and fire retardant properties of polymeric building materials with oligomeric flame retardants

P 1.70 *Strokova, V.V.; Nelyubova, V.V.; Netsvet, D.D.; Bezrodnikh, A.A.*
Features of phase formation in the system "Cement – Polydisperse modifier"

P 1.71 *Lijun, Zh.; Hui, L; Shi, S; Yun, B; Delong X;*
Research on Improving the Gelatination of Alkali Activated Fly Ash Based Cementing Material

P 1.72 *Huimei, Z.; Delong, X.; Wenhuan, L.*
The experimental research of CFB ash as a hydraulic ingredient of blending hydraulic lime

Vorträge *Lectures*

2 Betone und Betondauerhaftigkeit
2 Concretes and Durability of concrete

P 2.01 *Fucale, S.; Rodrigues, C. B.; Lima, C.*
Evaluation of the physical and mechanical properties of concrete blocks produced with mixed recycled aggregates

P 2.02 *Fucale, S.; Estolano, V.*
Evaluation of physical and mechanical properties of concrete made with recycled aggregates from precast concrete industry waste

n.e. P 2.03 *Petropavlovskaya, V.B.; Novichenkova, T.B.; Korovitcyn, D.A.*
Microsilica additive influence on a green gypsum concrete.

P 2.04 *Gridchin, A.M.; Lesovik, R.V.; Klyuev, S.V.; Ageeva, M.S.; Mitrokhin, A.A.*
Fine-grained concrete on composite binder.

P 2.05 *Urkhanova, L.A.; Urkhanova, A.A.; Buyantuev, S.L.; Lkhasaranov, S.A.*
Investigation of conductive properties of concrete modified with carbon nanomaterials

P 2.06 *Urkhanova, L.A.; Lkhasaranov, S.A.; Buyantuev, S.L.*
Fiber-reinforced concrete with mineral fibers and composite binders

P 2.07 *Nagorniy, A.*
Refractory concretes bonded with calcium aluminate phosphate (CAP) mechano-chemical binder

n.e. P 2.08 *Poznyak, O.; Duma, V.; Melnyk, V.*
The improvement of concrete corrosion resistance

n.e. P 2.09 *Reformat, M.; Müller, Ch. Severins, K.*
Granulometrische Einflüsse von Zementen auf die Dauerhaftigkeit von Beton - Auswirkungen des w/z-Wertes

P 2.10 *Shakirov, T.T.; Shakirova, D.I.*
Poröses Aggregat auf der Basis von Quarzporphyr und Kohlebergbauabfällen für Leichtbetone

P 2.11 *Markiv, T.; Hunyak, O.; Sobol, Kh.; Blikharskyy, Z.*
The effect of active mineral additives on properties of HSC in different hardening conditions

P 2.12 *Goglin, V.; Hüsken, G.; Wossidlo, P.; Häcker, R.; Kühne, H.-C.; Brouwers, H.J.H.*
Influence of the fiber volume fraction and matrix stiffness on ultra-high performance fiber reinforced concrete subjected to direct tensile loading at moderate strain rates

P 2.13 *Kardumyan, G.; Selyutin, N.*
High-strength concretes of increased frost resistance with compensated shrinkage made from self-compacting mixes

P 2.14 *Krishan, A.L.; Troshkina, E.A.; Nekrasova, S.A.; Khamidulina, D.D.*
Development of self-compacting and self-stressing concrete for concrete filled steel tube columns

P 2.15 *Palecki, S.; Wartmann, J.; Heinzel, A.; Hemming, P.; Gay, M.*
Entwicklung eines temperaturbeständigen ultrahochfesten Betons für den Einsatz als Presswerkzeug im Maschinenbau

n.e. P 2.16 *Lesovik, V.S.; Pertsev, V.V.; Pershina, I.L.*
The role of architectural and construction materials in the sound environment of architectural geonik.

P 2.17 *Petrova, T.M.; Poletaev, A.V.; Chistyakov, E.Yu.*
The Result Analysis of Complex Investigation of Slag Alkaline Concrete Structures after Long-Term Operation

P 2.18 *Lesovik V.S., Pukharenko Y.V., Tolstoy A.D., Glagolev E.S., Fedyuk R.S., Ahmed Anees Al-Ani (Iraq)*
Powder fiber-reinforced concrete based on composite binder

P 2.19 *Gridchin, A.M.; Tolstoy, A.D.; Lesovik, V.S.; Sorokina, N.A.; Krivenkova, A.N.*
Powder concrete for the construction of unique structures

P 2.21 *Marushchak, U.; Rusyn, B.; Olevych, Yu.*
The properties of Rapid hardening fiber-reinforced concretes at elevated temperatures

P 2.22 *Plugin, A.A.; Partala, N.M.; Miroshnichenko, S.V.; Plugina, A.Y.; Zvereva, A.S.*
Three-Dimensional Reinforced Cement Composition for Bearing between the Assembled Reinforced Concrete Bridge Deck and the Metal Beams

P 2.23 *Markiv, T.; Turba, Yu.; Solodkyy, S.*
The influence of polypropylene fibers on fracture parameters of concrete

P 2.24 *Tolmachov, S.M.*
Peculiarities of structure and properties of road cement-concrete with modern additives

n.e. P 2.25 *Abdrakhmanova K.; Bovkunov E.*
Functionally graded materials for additive technology

n.e. P 2.26 *Onoprienko, N.N.; Rakhimbaev, S.M.*
Rheological properties of cement systems with the addition of polymers

P 2.27 *Trykoz, L.; Rachkovskyi, A.*
Untersuchungen elektrischer Eigenschaften Betons mit Polymerzusatzstoffen

P 2.28 *Wang, P.M.; Zhao, G.R.; Zhang, G.F.*
Diversity of pores in cement mortars modified by redispersible polymer powders under X-ray tomography

P 2.29 *Zhang, G.F.; Wang, S.X.; Lu, X.P.; Wang, P.M.; Zhang, H.X.; Qiu, D.W.*
Influence of Carbonation on Properties of Cement Mortar Modified with Hydroxyethyl Methyl Cellulose

n.e. P 2.30 *Yongming Z.; Hong Z.*
Performances of Liquid applied water impermeable products for use beneath ceramic tiling bonded with adhesives

n.e. P 2.31 *Mansour, B; Karim, M.*
Stabilization / solidification of industrial waste sludge of hydroxides in matrices kinds mortar and concrete

n.e. P 2.32 *Shalyi E.; Leonovich S.; Kim, L.; Dzogolyuk, A.*
Influence of chloride aggression on offshore structures of Sakhalin Island

P 2.33 *Steiner, S.; Lothenbach, B.; Borgschulte, A.; Proske, T.; Winnefeld, F.*
Effect of relative humidity on the carbonation of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite

P 2.34 *Svensson, K.; Neumann, A.; Pöllmann, H.; Menezes, F.; Lempp, C.*
Carbonation of a CEM III cement (granulated slag sand) at non ambient conditions (16 MPa, 333 K)

P 2.35 *Yakovlev, G.I.; Pervushin, G.; Shaybadullina, A.; Gintchitskaya, Yu.; Elsayed, A.E.; Saidova, Z.*
Reduction of efflorescence on the surface of the brickwork by modifying the masonry mortar and the structure of ceramic bricks

P 2.36 *Belichenko, O.A.; Tolmachov, S.M.*
Peculiarities of multilevel activation of cement concrete

n.e. P 2.37 *Vogt, O.; Ukrainczyk, N.; Koenders, E.A.B.*
Geopolymere Angewandt

P 2.38 *Murtazaev, S.-A. Yu.; Saidumov, M.S.; Salamanova, M.Sh., Alaskhanov A. Kh.*
High-qualitiy and high-strengthen concrete for cast-in-situ constructions of unique buildings and structures

P 2.39 *Florea, M.V.A.; Westerhout, W.; Brouwers, H.J.H.*
Design, properties and application of artificial aggregates containing fine MSWI bottom ash

P 2.41 *Sifeng, L.*
Crack resistance of redispersible powder-ethylene-vinyl acetate copolymer-modified steel fiber-reinforced concrete under thermal fatigue loading

P 2.42 *Fomin, A.E.; Kozhukhova N.I.; Fomina E.V.; Lesovik, V.S.; Erofeeva N.V.*
Aspects of mechano-activation of silicate binder with industrial raw materials

P 2.43 *Lesovik V.S.*
Geonik (Geomimetik) – theoretische Grundlage der Baustoffkunde

P 2.44 *Glagolev, E.S., Elistratkin, M.Y., Lesovik, R.V., Kurbatov V.L.*
Efficient building composites for 3D additive technologies

n.e. P 2.45 *Petropavlovskaya, V.; Zavadko, M.*
Possibility of utilization of dust-like wastes of basalt fiber production with their application in the production of gypsum materials

P 2.46 *Samigov, N.A.; Djalilov, A.T.; Karimov, M.U.; Sattorov, Z.M.*
Durability of concrete composition with the complex chemical additive KDj-3

P 2.47 *Wilsch, G., Gottlieb, C., Günther, T., Millar, S., Völker, T.*
Schnelle quantitative Untersuchung von Elementverteilungen in Beton mittels LIBS

P 2.48 *Link, J.; Schlager, P.; Zeemann, M.; Haist, M.*
Influence of rheological parameters of cement suspensions on the development of flaws in borehole grouting processes

Vorträge *Lectures*

3 Wandbaustoffe / Bauwerkserhaltung / Recycling
3 Walling materials / Construction maintenance / Recycling

P 3.01 *Abdrakhmanova, K.*
Metamaterial for earthquake-proof construction

P 3.02 *Plugin, A.A.; Savchuk, Y.Y.; Liutyi, V.A.; Kostiuk, T.O.; Bondarenko, D.O.*
Penetrating Fine-Clinker and Clinkerless Cement-Based Waterproof Compounds

P 3.03 *Palant, O.V.; Plugin, A.A.; Plugin, D.A.; Pluhin, O.A.*
Reduction of electric and vibrational impacts of city tram to the structures and buildings

P 3.04 *Wiegand, T.; Amborn, F.; Gypser, A.; Osburg, A.*
Nutzung üblicher Holzverbindungsmittel in Polymermörtel für die Holzinstandsetzung

	P 3.05	*Eichhorn, C.; Wolter, A.; Eden, W.* Steigerung der Produktqualität und Reduktion der Produktionskosten bei der Kalksandsteinfertigung durch Einsatz unstetiger Gesteinskörnungen („sog. Ausfallkörnungen")
	P 3.06	*Volodchenko, A. A.; Lesovik, V.S.; Lashina, I. V.; Erofeeva, I. V.* Non-autoclave silicate materials based on aluminosilicate raw materials
n.e.	P 3.07	Sachartschenko, P.; Gawrisch, A.; Onoprienko W. Einfluss bunter Pigmente auf physisch-technische und Konsumeigenschaften von Kalksandsteinen
	P 3.08	*Shabanova, H.; Kyselova, S.; Khrystych O.* Studying the influence of industrial waste additives on the formation of C–S–H phases in the sand-lime brick
	P 3.09	*Zagorodnyuk, L.Kh.; Lesovik, V.S; Chulkova, I.L.; Glagolev, E.S.; Sumskoy, D.A.; Zolotykh, S.V.* Law affinities of structures and its practical implementation
	P 3.10	*Lesovik, V.S.; Zagorodnyuk, L.H.; Glagolev, E.S.; Makhortov, D.S.; Zolotykh, S.V.* Nature-like Technologies in Building Industry
n.e.	P 3.11	*Tulaganov, A. A.; Khamilov, Kh.Kh.; Mukhamedbaev, A. A.* Schaumbeton auf Basis von Alkalischlacken-Bindemittel
	P 3.12	*Sultanov, A.A.; Axmedov, S.I.; Shodiev, F.D.; Azimov A.A.* Foamed concrete with density of 300 ... 60 kg/m³ based on alkaline and portland cements
	P 3.13	*Sultanov, A.A.; Tulaganov, A.A.; Karimova, R.V.; Soliev, B.Kh.* Polystyrene concrete a density of 300…600 kg/m³ on the base of alkaline and portland cements.
	P 3.14	*Sasnauskas, V.; Augonis, A.; Pakalnis, D.; Ivanauskas, E.; Sukaityte, G.; Mockiene, J.; Povilaitis, D.* Ship repair metal waste influence on the properties of foam concrete
	P 3.15	*Kamilov, Kh.* Der Einfluss der Füllstoffe auf die Eigenschaften des porösen Betons
	P 3.16	*Talipow, N.H.; Dossanowa, G.M.; Tulaganow, A.A.; Reimov, A.M.* Die Anwendung des porösen Füllstoffs bei der Produktion von Wärmedämmstoffen
	P 3.17	*Taranenkova, V.* New heat-insulating foam concretes on the base of dolomite binder
	P 3.18	*Gawrisch, A.; Sachartschenko, P.; Iwastschenko J.* Warenkundliche Vergleichsanalyse von Gipstrockengemischen auf dem Markt der Ukraine
n.e.	P 3.19	*Stevulova, N.; Hospodarova, V.; Vaclavik, V.; Dvorsky, T.* Testing Of Plaster Mortars Based On Cellulosic Fibres

n.e.	P 3.20	*Lesovik, V.S.; Zagorodnyuk, L. Kh.; Chulkova, I.L.* Features of the design of restoration mixtures
	P 3.21	*Karapetyan, K.A.; Gurgenyan, N.V.; Arakelyan, A.M.; Avanesyan, A.S.* New building materials based on concrete waste obtained by the method of hydrothermal treatment.
	P 3.22	*Khamidulina, D.D.; Nekrasova. S.A.; Shishkin, I.V.; Troshkina, E.A.* Gas glass production from waste glass industry by compression
n.e.	P 3.23	*Manhanga, F.; Vaiciukyniene, D.; Kantautas, A.* Waste wash water recycling from ready-mixed concrete plants
n.e.	P 3.24	*Murtazaev, S.- A. Y.; Lesovik, V. S.; Alikhanov, A. H.; Ahmed, A.; Sopin, D. M.* Construction composites from the destroyed buildings and structures
	P 3.25	*Eminov, A.M.; Kadyrova, Z.R.; Negmatov, S.S.; Sarkisyan, A.O.; Sultankhodjayev, G.T.; Eminov, A.A.; Eminov, Al.A.* Selection of the rational enrichment method kaolinov uzbekistan for construction ceramics
	P 3.26	*Kamilov, Sh.Kh.; Kamilova, M.K.; Abdazov, D.R.* Die Baustoffe von historischen Baudenkmälern Usbekistans
	P 3.27	*Lesovik, V.S.; Erofeev, V.T.; Fomina, E.V.; Kozhukhova M.I.; Volodchenko, A.A.; Tolstoy, A.D.* Technogenic metasomatose in construction material science
	P 3.28	*Elistratkin, M.Y; Pukharenko, Yu.V.; Lesovik, G.A.; Loganina, V.I.; Absimetov, M.V.; Voronov, V.V.; Krivenkova, A.N.* Formation of the structure of non-autoclaved aerated concrete of increased strength
	P 3.29	Krivenko, P.V.; Guzii, S.G. The effect of modifying additives on the modulus of elasticity and strength of adhesives based on an alkaline aluminosilicate binder
n.e.	P 3.30	*Nguyen-Tuan, L.; Rößler, Ch.; Etzold, M. A.; Ludwig, H.-M.* Growth and porosity of C-S-H phases – development of the 'Sheet Growth Model' and coupling with experimental data (1H NMR, SEM)
	P 3.31	*Niyazova, Sh.M.; Kadyrova, Z.R.; Usmanov, X.L.; Purkhaniddinov, A.P.* Magmatic rocks of Uzbekistan-raw materials for heat-insulating materials

BRUKER

BRUKER
The First Choice in Cement

- Complete XRF & XRD product portfolio for process and quality control
- Leading technology for elemental and phase analysis
- Turnkey application solutions
- Seamless integration into lab automation
- Worldwide service and customer support

S2 PUMA
Benchtop EDXRF

S8 TIGER Series 2
Sequential WDXRF

S8 LION
Simultaneous WDXRF

D8 ENDEAVOR
XRD Phase Analysis

XRF/XRD

Innovation with Integrity

BAUSTOFF LEBEN

RETARDAN®-200
THE NEW DIMENSION
OF RETARDATION

Sika® ViscoCrete® AND Retardan®

HIGH PERFORMANCE SUPERPLASTICIZER AND RETARDER

If the production of consistent, high quality yet economical gypsum boards is your goal, Sika's performance additives are your solution.

Sika® ViscoCrete®
Extremely efficient liquefiers that have been specifically tailored for the production of gypsum boards, fiberboards and other prefabricated components based on various mineral binders.

Sika® Retardan®
Very effective gypsum retarders, characterized by low dosage and high retardation effects. They are used to delay the setting of even accelerated binders, until the required processing is successfully completed.

Sika Services AG
Tüffenwies 16
CH - 8048 Zürich
www.sika.com

BUILDING TRUST

Sika®

www.loesche.com

Good bye

Auf Wiedersehen

До свидания

zur

21. Internationale Baustofftagung

Weimar, September 2021

Mehr Informationen: www.ibausil.de

Wir nehmen Ihre Vortragswünsche
bis zum 1. November 2020 entgegen.

Informieren Sie bitte auch Ihre Kollegen!